

UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK DER SIMULTANEN
POLYMERISATION UND KRISTALLISATION BEI DER
HOMO – UND COPOLYMERISATION VON TRIOXAN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Andreas Lücke

aus Essen

1979

UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK DER SIMULTANEN POLYMERISATION
UND KRISTALLISATION BEI DER HOMO- UND COPOLYMERISATION
VON TRIOXAN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Andreas Lücke

aus Essen

1979

Dekan:	Prof. Dr. H. Rimpler
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. G. Wegner
Referent:	Prof. Dr. G. Wegner
Korreferent:	Prof. Dr. W. Burchard

Tag der Bekanntgabe
des Prüfungsergebnisses: 15.2.1979



Abstract

LÜCKE, ANDREAS :

UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK UND ZU WACHSTUMSMECHANISMEN DER HOMOPOLYMERISATION UND COPOLYMERISATION VON TRIOXAN

Es wird die kationische Polymerisation von Trioxan und dessen Copolymerisation mit 1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan untersucht. Während der Induktionsperiode der Reaktion findet ein Keimbildungsprozeß in homogener Phase statt. Im Falle von wasserfreier Perchlorsäure als Initiator ist die Keimbildung mit Ablauf der Induktionsperiode abgeschlossen; es liegt infolgedessen eine enge Kristallgrößenverteilung vor. Mit zunehmender Perchlorsäurekonzentration nimmt die Keimkonzentration linear zu und die Dauer der Induktionsperiode linear ab. Nach Ablauf der Induktionsperiode findet das Lateral- und Dickenwachstum ausschließlich an der Oberfläche der Polymerkristalle statt. Eine einzelne Schraubenversetzung, die als Wachstumsspirale aus der Mitte einer Kristalloberfläche heraustritt, ist die Quelle des Dickenwachstums. Die Polymerisationsumsätze erreichen nicht die zu erwartenden Gleichgewichtswerte. Als Ursache wird ein Zusammenhang diskutiert zwischen dem Zuwachs an Kristalloberfläche und der Belegungsdichte des adsorptiv gebundenen Katalysators. Die Änderung der Verteilung der lateralen Durchmesser mit der Polymerisationszeit wird verfolgt und ihre Statistik beschrieben.

Mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator wird noch nach der Induktionsperiode Primärkeimbildung beobachtet. Das Dickenwachstum erfolgt hier nicht über eine einzelne Wachstumspyramide, sondern über eine größere Anzahl von Schraubenversetzungen, die miteinander wechselwirken.

Ein vernetzender Cobaustein hat einen erheblichen Einfluß auf die Kinetik und Morphologie. Die Dauer der Induktionsperiode nimmt exponentiell mit der Konzentration von 1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan zu.

Andererseits erhöht sich die Keimkonzentration um etwa eine Größenordnung. Die Copolymerkristalle sind im Unterschied zu den bisher untersuchten Copolymeren nicht mehr aus gestreckten Ketten aufgebaut, sondern bestehen aus Lamellen, in denen die Ketten regelmäßig gefaltet sind.

Glossar häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

TO	1,3,5-Trioxan
POM	Polyoxymethylen
BDGE	1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan, "Butandioldiglycidylether"
BE	Bortrifluorid-Etherat
TCUD	1,3,6,9-Tetracyclooxoundecan
FA	Formaldehyd
TFE	Trifluoressigsäure
MG	Molekulargewicht
T_m	Schmelzpunkt
t_p	Polymerisationszeit
t_i	Induktionsperiode
U	Reaktionsumsatz
$\dot{M}$	Materiefluß bei der Kristallisation
N_K	Keimkonzentration
ϕ	Lateraler Durchmesser der POM-Kristalle
$\bar{s}$	Arithmetisches (=Zahlen-) Mittel der Verteilung einer Zufallsgröße
s^2	Varianz der Verteilung einer Zufallsgröße
σ^2	Experimentelle Varianz
σ_e	Oberflächenenergie
σ	Übersättigung
λ	Parameter der Poisson-Verteilung
ρ	Makroskopische Dichte einer Polymerprobe
ρ_c	Dichte des kristallinen Anteils
ρ_a	Dichte des amorphen Anteils
v_l	Geschwindigkeit des Lateralwachstums
R	Wachstumsgeschwindigkeit in vertikaler Richtung
H	Kristalldicke
h	Stufenhöhe
d	Stufenabstand
x_s	Mittlerer Diffusionsweg
γ	Basiswinkel der Wachstumspyramide
r_c	Kritischer Keimbildungsradius
V_e	Elutionsvolumen
X	Molenbruch
EM	Elektronenmikroskopie
LM	Lichtmikroskopie
GPC	Gel (Permeations) Chromatographie (Ausschlußchromatographie)
DSC	Wärme flußkalorimetrie
RKWS	Röntgenkleinwinkelstreuung

Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
1.1	Entwicklung der Polyoxymethylenchemie und Bedeutung der Copolymerisation	1
1.2	Kristallwachstum bei der Polymerisation	4
1.3	Start- und Wachstumsreaktionen bei der Polymerisation	7
1.4	Problemstellung	15
2.	<u>Homopolymerisation von Trioxan mit wasserfreier Perchlorsäure als Initiator</u>	17
2.1	Polymerisationsbedingungen	17
2.2	Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Zeit-Umsatz-Beziehung	20
2.3	Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Induktionszeit	25
2.4	Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Zahl der Primärkeime	28
2.5	Diskussion der Keimbildungskinetik	31
2.6	Beschreibung der Kristallmorphologie	35
2.6.1	Einfluß des Rührens auf die Kristallmorphologie	37
2.6.2	Einfluß von geringen Wassermengen auf die Morphologie	38
2.7	Das Lateralwachstum der Kristalle	39
2.7.1	Mikroskopische Untersuchungen des Kristallwachstums	39
2.7.2	Graphische und rechnerische Analyse der Verteilungsparameter der lateralen Kristallgrößen	42
2.7.3	Vergleich der experimentellen Verteilungen mit Poisson-Verteilungen	49
2.7.4	Modell des Lateralwachstums	52
2.7.5	Diskussion des Modells anhand der statistischen Untersuchungen	56

2.8	Das Dickenwachstum der Kristalle	63
2.8.1	Vorbemerkung zur Aktivität des Katalysators	63
2.8.2	Diskussion der Wirkungsweise des Katalysators beim vertikalen Wachstum	66
2.8.3	Zusammenhang zwischen vorgegebener und effektiver Katalysatorkonzentration	74
2.8.4	Einfluß der wachsenden Kristalloberfläche auf die effektive Katalysatorkonzentration	79
2.8.5	Kristallform als Folge von lateraler und vertikaler Wachstumsgeschwindigkeit	85
3.	<u>Copolymerisationsversuche von Trioxan und 1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan mit Perchlorsäure als Initiator</u>	86
4.	<u>Homopolymerisation von Trioxan mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator</u>	91
4.1	Untersuchung der Katalysatoraktivität des in der Mutterlösung vorhandenen Bortrifluorid-Etherates	91
4.2	Zeitliche Änderung der Verteilung der Kristalldurchmesser	92
4.3	Morphologie der Kristalle	96
5.	<u>Copolymerisation von Trioxan und 1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator</u>	98
5.1	Die Bedeutung der Funktionalität des Diepoxids bei der Copolymerisation	98
5.2	Der Einfluß der Diepoxid-Konzentration auf die Polymerausbeute	104
5.3	Der Einfluß der Diepoxid-Konzentration auf die Induktionsperiode	106
5.4	Die Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymerisation; Vergleich mit der Homopolymerisation	107
5.5	Der Einfluß des Vernetzers auf die Partikelgrößenverteilung und auf die Keimkonzentration	111

5.6.	Analyse des Cobausteingehaltes	116
5.6.1	Vorbemerkung zur Analytik des TO-BDGE-Copolymeren	116
5.6.2	Analyse mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz	117
5.7	Der Einfluß des Diepoxid-Gehaltes auf die Dichte und Kristallinität	118
5.8	Der Einfluß des Diepoxid-Gehaltes auf Schmelzpunkt und Thermostabilität	121
5.9	Der Einfluß der Cokomponente auf die Kristallmorphologie	123
5.9.1	Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung	123
5.9.2	Schmelzverhalten der Copolymeren zu verschiedenen Polymerisationszeiten	123
5.9.3	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	124
5.10	Diskussion des Vernetzereinflusses auf die Trioxanpolymerisation	131
5.11	Besondere Morphologie der Copolymer- kristalle bei veränderten Reaktions- bedingungen	133
6.	<u>Vergleich zwischen Kettenlängenverteilung und Kristallitdickenverteilung</u>	137
6.1	Gelchromatographie von Polyoxymethylenen	137
6.2	Kristallitdickenverteilung aus der Wärmeflußkalorimetrie	142
6.3	Vergleich von Kristallitdickenverteilung und Kettenlängenverteilung eines POM-Copolymeren	145
7.	<u>Experimenteller Teil: Ausführung der Versuche</u>	147
7.1	Darstellung und Reinigung der Ausgangs- materialien	147
7.2	Durchführung der Polymerisationsversuche, Bestimmung der Keimzahl	148
7.3	Charakterisierung der Polymerisate	149
7.3.1	NMR-Analyse	149
7.3.2	DSC-Messungen	151
7.3.3	Dichtebestimmungen	152
7.3.4	Lichtmikroskopie	152
7.3.5	Elektronenmikroskopie	152
7.3.6	Röntgenkleinwinkelstreuung	152
7.3.7	Gelchromatographie	153
8.	Literaturverzeichnis	158



Digitized by the Internet Archive
in 2026

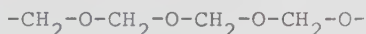
https://archive.org/details/IA41543108_0024

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Entwicklung der Polyoxymethylenchemie und Bedeutung der Copolymerisation

Die Chemie der Polyoxymethylene geht auf H. Staudinger zurück, der diese Verbindungsklasse zusammen mit I. Hengstenberg, W. Kern ¹⁾ u. a. bereits Ende der zwanziger Jahre eingehend untersucht und beschrieben hat.

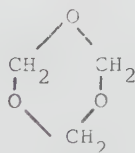
Polyoxymethylen (POM) (1) läßt sich sowohl aus Formaldehyd (2) als auch aus dessen cyclischen Oligomeren, wie z. B. Trioxan (3) darstellen.



1



2



3

Während sich Formaldehyd sowohl anionisch als auch kationisch polymerisieren läßt, gelingt bei Trioxan außer einer strahlungsinduzierten Festkörper-Polymerisation ^{2,3)} nur die kationische Polymerisation ⁴⁾. Als Katalysatoren für die kationische Polymerisation eignen sich Lewis-Säuren, auch in Form ihrer Komplexverbindungen (z. B. Bortrifluorid-Etherat) und eine große Zahl von Protonen oder Kationen liefernden Verbindungen (z. B. Perchlorsäure).

Die Rückreaktion, also die Depolymerisation, ist aus thermodynamischen und kinetischen Gründen begünstigt: Die Ceiling-Temperatur des Polyoxymethylens liegt bei 127 °C. Oberhalb dieser Temperatur ist nur das Monomere thermodynamisch stabil. Bei Verarbeitungsbedingungen kann das Polymere daher thermisch abbauen. Der Abbau wird auch dadurch erleichtert, daß das Polymere durch Übertragungs- oder Abbruchreaktionen mit Spuren von Wasser oder mit Lösungsmittel Halbacetal-Endgruppen aufweist, von denen aus der Abbau leicht einsetzen kann. Dabei wird in einer "Reißverschlußreaktion" Formaldehyd abgespalten.

Die Depolymerisation stellte eine starke Einschränkung der Verwendbarkeit des Polyoxymethylens als Kunststoff dar. Es dauerte deshalb nach Staudingers Arbeiten noch fast dreißig Jahre, bis für die Stabilisierung eines brauchbaren Werkstoffes technisch vernünftige Bedingungen ausgearbeitet worden waren. Als erster gelang es der Firma E. I. Du Pont de Nemours & Co., ein Verfahren zur Darstellung von stabilem Polyoxymethylen zu entwickeln, das unter dem Namen "Delrin" Eingang in die Praxis fand ⁵⁾. Bei diesem Verfahren wird das zunächst thermolabile Polymerisat durch Acetylierung der Endgruppen stabilisiert. Walling bei Celanese ⁶⁾ und Gutweiler und Weissermel bei Hoechst ⁷⁾ entwickelten thermisch und gegen Alkali stabile Polymere ("Celcon" bzw. "Hostaform"), indem sie Alkenoxideinheiten in die Polymerkette einbauten. Das hat zur Folge, daß ein Abbau vom Kettenende her bei der ersten Alkenoxideinheit stehen bleibt. Bei dieser Methode erübrigt sich eine nachträgliche Endgruppenblockierung.

Bei der Suche nach weiteren Möglichkeiten, die Reißverschlußreaktion zu verhindern, fand man durch geeignete Wahl der Comonomerkomponente thermostabile Copolymere mit teilweise völlig neuen Eigenschaften. Insbesondere bei der Trioxan-Epoxid-Copolymerisation konnten Weissermel et al. einen

starken Einfluß der Epoxid-Komponente auf das Schmelzverhalten feststellen⁸⁾. Schließlich konnten dieselben Autoren durch Einbau kleinster Mengen von Diepoxiden als Terkomponente bei der Trioxan-Ethylenoxid-Copolymerisation Werkstoffe erhalten, die sich durch gute Verarbeitbarkeit (Spritzgußverfahren), große Härte und ausgezeichnete Formbeständigkeit über einen weiten Temperaturbereich auszeichneten. Terpolymere mit einer Diepoxidverbindung als dritte Komponente eignen sich zur Herstellung von stark beanspruchten Maschinenteilen, wie z. B. Zahnrädern.

Obwohl dieses Terpolymerisat in einigen hundert Jahrestonnen produziert wird, ist über den Einfluß der Diepoxid-Komponente auf die Kinetik der Polymerisation und auf die Morphologie des kristallinen Polymeren bisher wenig bekannt.

1.2 Kristallwachstum während der Polymerisation

Flexible lineare Hochpolymere zeigen ein ungewöhnliches Kristallisationsverhalten. Nach Wunderlich ⁹⁾ sind im Prinzip zwei verschiedene Wege möglich, die vom Monomeren zum kristallinen Polymeren führen können:

Bei der "getrennten Kristallisation und Polymerisation" bildet sich das Polymere zunächst als statistisches Knäuel in der Lösung. Erst wenn die Polymerisation vollendet ist, kristallisiert das Polymere in einem zweiten, unabhängigen Schritt. Es liegt dann meist in der Form von lamellaren Kristallen mit gefalteten Ketten vor ¹⁰⁾. Typische Lamellendicken (Kettenfaltenlängen) liegen zwischen 5 - 20 nm. Infolge der großen Oberfläche eines solchen Kristalls von 10 nm Dicke, und der damit verbundenen Oberflächenenergie ist ein Faltkettenkristall als metastabil anzusehen.

Der andere Weg ist analog zur Kristallisation von niedermolekularen Kristallen; er führt direkt vom Monomeren zum kristallinen Polymeren ("simultane Polymerisation und Kristallisation"). Hierbei bilden sich die kovalenten Bindungen entlang der Polymerkette zur gleichen Zeit aus wie die sekundären Bindungen, die den Kristall zusammenhalten. Es entsteht meist eine thermodynamisch stabile Form des Polymerkristalls, in dem die Ketten nicht oder erst nach einigen tausend Å zurückfalten. Auch bei topochemischen Reaktionen ¹¹⁾ und bei der Festkörperpolymerisation von Trioxan ¹²⁾ entstehen gestrecktkettige Kristalle.

Die Polymerisation von Trioxan in organischen Lösungsmitteln ist ein heterogener Prozeß, bei dem kristallines Polymeres gebildet wird. Sie läßt sich ausgehend von Wunderlichs "simultaner Polymerisation und Kristallisation" oder "Polymerisation mit unmittelbar folgender Kristallisation" verstehen. Diese Polymerisationsreaktion wurde 1965 zum

erstenmal auf der Grundlage einer Heterogenkinetik beschrieben ¹³⁾.

Nach Zugabe des Starters wird zuerst eine Induktionsperiode beobachtet, ehe kristallines Polymeres ausfällt. Leese und Baumber ¹³⁾ vermuten, daß in dieser Zeit lösliche Oligomere entstehen, die schließlich Kristallkeime bilden. Das weitere Wachstum soll an der Oberfläche der Kristalle stattfinden. Für ihr System $\text{TO}/(\text{CH}_2\text{Cl})_2/\text{BE}$ finden sie ein kubisches Zeitgesetz für die Zunahme des Polymeren.

Eingehende Untersuchungen über die Morphologie der Polyoxymethylenkristalle sind u. a. auch von Iguchi ^{14,15,16)} und Mateva ¹⁷⁾ durchgeführt worden. Mateva beschreibt die Kristalle, die sie in Nitrobenzol mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator erhielt, als gestrecktkettige Kristalle.

In jüngster Zeit fand Rodriguez ¹⁸⁾ in dem System $\text{TO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HClO}_4$ sehr regelmäßige Polyoxymethylenkristalle, die sich ausgezeichnet für kinetische Messungen eignen. Die Kristalle wachsen lateral in Form eines Sechsecks, und vertikal über eine einzige Wachstumsspirale (s.Abb.1.1).



Abb. 1.1 : Polyoxymethylenkristall mit einer Wachstumsspirale ¹⁸⁾; EM-Aufnahme eines Oberflächenabdrucks

Im Idealfall bilden sich dabei sechseckige Pyramiden (s. Abb. 1.2).

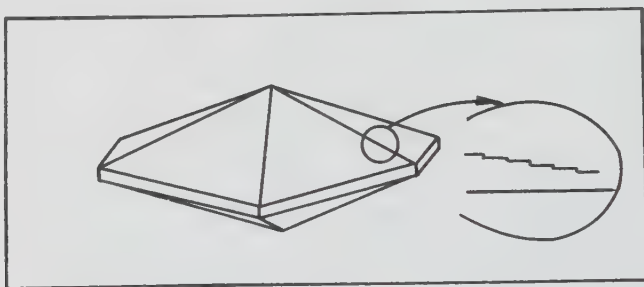


Abb. 1.2 : Schematische Darstellung eines POM-Kristalls, der aufgrund einer Schraubenversetzung zu einer idealen Bipyramide herangewachsen ist.

Lateralwachstum und Dickenwachstum können bei dieser Kristallisation als voneinander unabhängige Vorgänge betrachtet werden, denn Variationen der äußeren Reaktionsparameter können die Geschwindigkeiten der beiden Wachstumsmechanismen unterschiedlich stark beeinflussen. So findet z. B. Rodriguez bei Herabsetzung der Reaktionstemperatur sechskantige prismatische Kristalle¹⁸⁾. Außerdem fällt bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen auf, daß die Außenkante der Kristalle sehr gerade verläuft, während die Wachstumsfronten der Spiralstufen sehr unregelmäßig sind (vgl. Abb. 1.1).

Ferner ist eine Reihe von Copolymeren des TO mit cyclischen Formaldehyd-Acetalen als Cobaustein bekannt, und die Zusammenhänge zwischen Gehalt an Cobaustein und Struktur und Morphologie des Copolymeren sind in verschiedenen Arbeiten untersucht worden^{19,20)}. Wie bei den Homopolymeren sind die Copolymerkristalle aus gestreckten Ketten aufgebaut. Die Polymerisation von Trioxan in Anwesenheit tetrafunktionaler Moleküle, die als Comonomere eingebaut werden, hat inzwischen technische Bedeutung erlangt. Über den Einfluß einer solchen Komponente auf die Morphologie der Kristalle ist wenig bekannt.

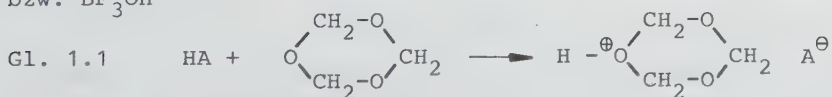
1.3 Chemische Start- und Wachstumsreaktionen bei der Polymerisation von Trioxan

1.3.1 Katalysatoreinfluß

Die Polymerisation von Trioxan ist ein Beispiel für eine Reaktion, die zu einem Umsatz führt, bei dem zwischen gelöstem Monomeren und kristallinem Polymeren ein Gleichgewicht vorliegen sollte. Dies wird aber nur unter idealen Bedingungen gefunden, in der Regel bricht die Polymerisation aus kinetischen Gründen vor Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes ab. Eigentlich sollten Ausbeute und Molekulargewicht nicht von der Art des Katalysators abhängen; dieser hat aber offenbar einen großen Einfluß auf den Gang der Polymerisation. So führen z. B. SnCl_4 und BF_3 zu einer engeren, HClO_4 zu einer breiteren Verteilung ²¹⁾. Die Frage, ob ein Kokatalysator (H_2O) notwendig ist, ist bis heute noch nicht ganz geklärt, da der Nachweis von so geringen Mengen Wasser große Schwierigkeiten bereitet ²²⁾. Bei Polymerisationen unter maximal möglichem Wasserausschluß konnte allerdings in neuerer Zeit gezeigt werden, daß die Polymerisation mit einer Protonensäure wie Perchlorsäure initiiert werden kann, mit einer Lewis-Säure wie Bortrifluorid-Etherat dagegen nicht ²³⁾.

1.3.2 Kettenstart

Demnach läßt sich der Kettenstart in beiden Fällen als Angriff eines Protons auf das cyclische Monomere formulieren, wobei das Gegenion jeweils unterschiedlich ist: ClO_4^- bzw. BF_3OH^-



4

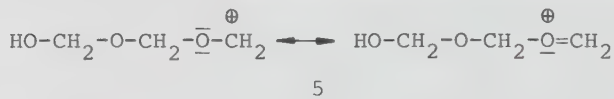
Es entsteht dabei ein sekundäres Oxonium-Ion (4).

1.3.3 Kettenwachstum

Über den Mechanismus des Kettenwachstums gibt es verschiedene Vorstellungen :

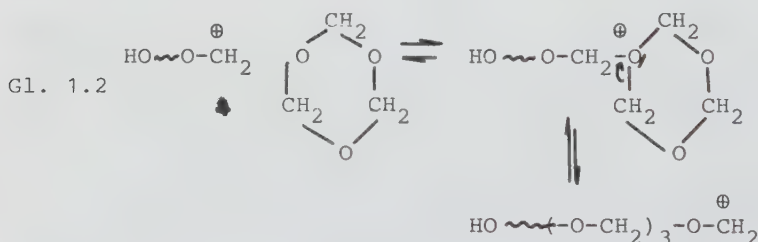
a) über Oxo-Carbenium-Ionen

Nach Kern ²⁴⁾ und Okamura ²⁵⁾ öffnet sich der Ring 4, und es entsteht ein resonanzstabilisiertes Oxo-Carbenium-Ion 5.



5 kann ein weiteres Monomeres angreifen und aufspalten.

Die Kette wächst nach einem S_N¹-Mechanismus wie in Gl. 1.2 formuliert.



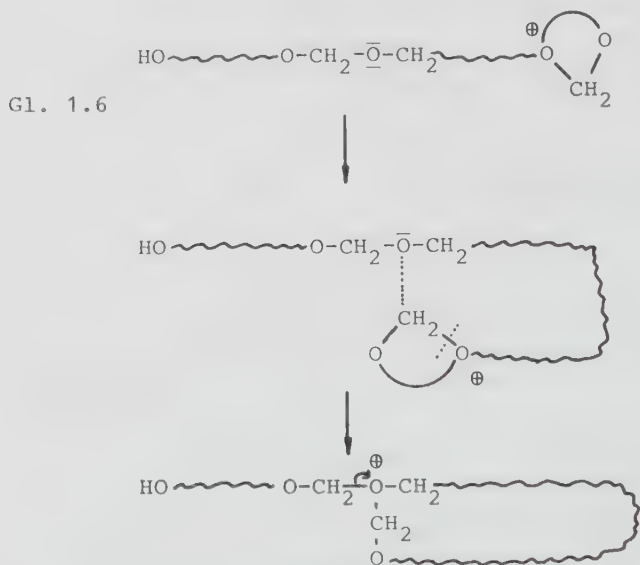
Das Carbenium-Ion kann aber auch Formaldehyd abspalten. Diese Reaktion kann in einer Art "Reißverschlußreaktion" zur Depolymerisation der ganzen Kette führen (Gl.1.3), wenn die Ceiling-Temperatur überschritten wird.



b) Pseudokationische Polymerisation

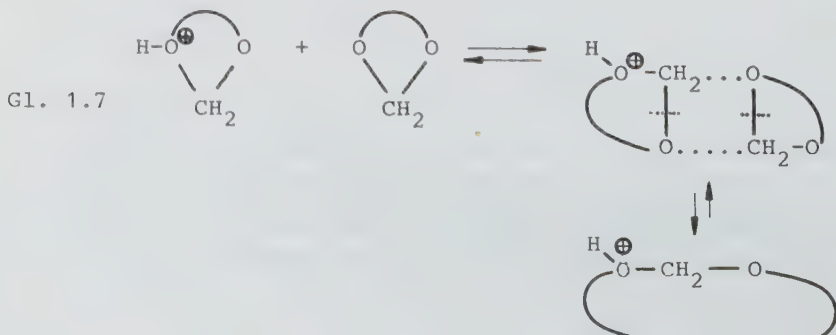
Bei Perchlorsäure als Initiator wird angenommen, daß das aktive Kettenende weitgehend kovalent mit dem Säurerest verbunden ist. Hinweise auf Ionen (z. B. Leitfähigkeit) werden hier während des Wachstums nicht gefunden.

tertiären Sauerstoffatom benachbart ist, mit irgend einem Sauerstoffatom der eigenen Molekülkette reagiert. Dabei wird ein makrocyclisches Oxonium-Ion gebildet.

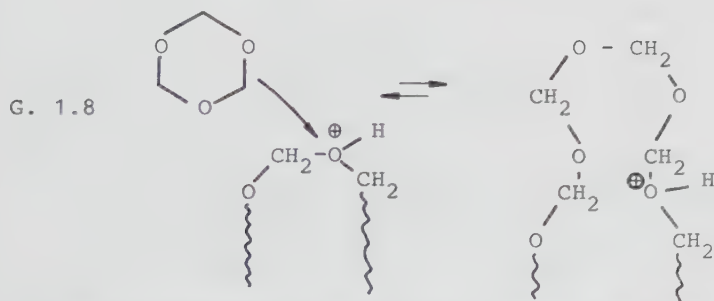


d) über sekundäre Oxonium-Ionen

Nach der Theorie von Plesch und Westermann³⁰⁾ geschieht das Kettenwachstum über einen Ringerweiterungsmechanismus (Gl.1.7). Die Reaktion läuft über einen 4-Zentren-Übergangskomplex und liefert ein cyclisches Produkt. Nach diesem Reaktionsmechanismus ist im Unterschied zu Gl.1.5 ein sekundäres Oxonium-Ion Kettenträger.

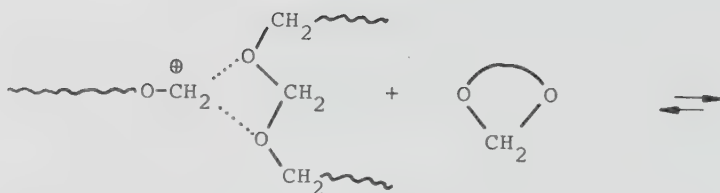


Matevas Untersuchungen ¹⁷⁾ über die Fällungspolymerisation von Trioxan mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Katalysator geben einen starken Hinweis darauf, daß das Dickenwachstum von Polyoxymethylenkristallen analog zu dieser Ringerweiterung abläuft. Die Kettenfalten der Deckflächen werden dabei durch Protonierung aktiviert und das cyclische Monomere in die Kettenfalte insertiert (Gl.1.8).

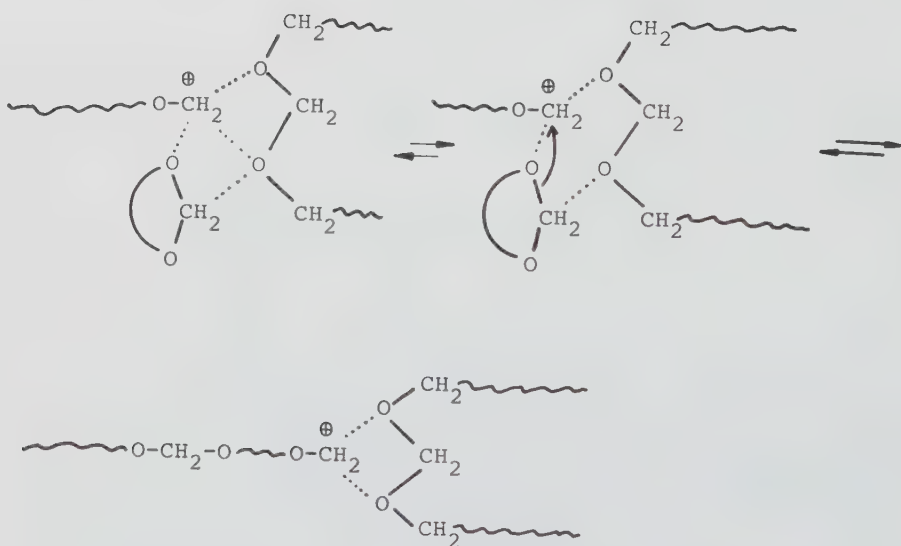


e) über koordinativ stabilisierte Carbenium-Ionen

Nach Arbeiten von Penczek ³¹⁾ über die Polymerisation von Dioxolan - einem chemisch sehr ähnlichen und daher vergleichbaren Monomeren - besteht das aktive Zentrum aus einem Oxo-Carbenium-Ion, das stabilisiert wird durch Koordination mit zwei Sauerstoffatomen eines anderen Polymermoleküls. Gl. 1.9 zeigt die Formulierung des Kettenwachstums nach Penczek. Das cyclische Monomere lagert sich dabei über eine mesomeriestabilisierte Zwischenstufe an das Carbenium-Ion an.



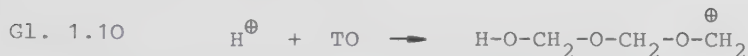
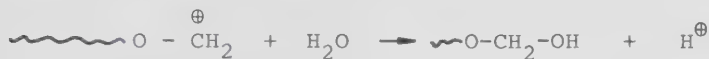
Gl. 1.9



Diese mechanistische Vorstellung, die für die homogene Polymerisation von Dioxolan entwickelt wurde, könnte auch zur Beschreibung der heterogenen Polymerisation von Trioxan geeignet sein, wenn man annimmt, daß das wachsende kationische Kettenende entlang einer räumlich benachbarten, schon fertigen POM-Kette wandert (vgl. Abb. 2.23).

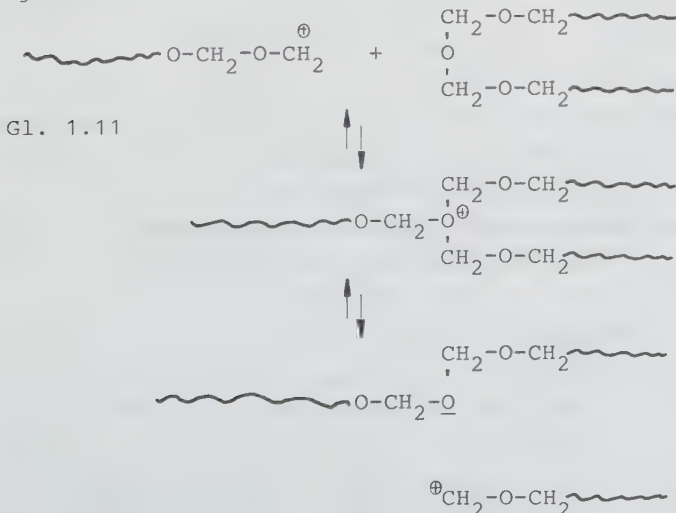
1.3.4 Kettenabbruch durch Transacetalisierung und Hydridübertragung

Neben der Start- und Wachstumsreaktion sind Übertragungsreaktionen bei der Trioxanpolymerisation von besonderer Wichtigkeit, denn sie haben einen entscheidenden Einfluß auf Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit, sowie auf Thermo- und Alkalistabilität der gebildeten Polymeren. Als Überträger können Wasser, Alkohole und Ether wirken. Schon Spuren von Wasser wirken kettenübertragend und setzen dadurch das Molekulargewicht herab.



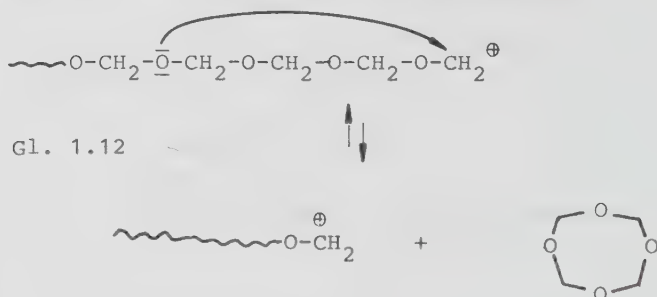
"Lebende" kationische Zentren existieren deshalb nicht.

Bei der in Gl. 1.11 dargestellten Transacetalisierungsreaktion greift ein Polyoxymethylenkation ein Sauerstoffatom einer Polymerkette unter Bildung eines Oxonium-Ions an, welches anschließend zerfällt. Dabei wird eine "neue" Kette gebildet.

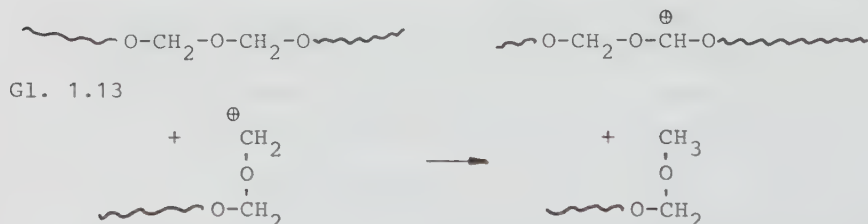


Ein Spezialfall der Transacetalisierung stellt der Zusatz von Reglern (z. B. Methylal) dar. Mit ihnen läßt sich ein gewünschtes Durchschnittsmolekulargewicht erzielen.

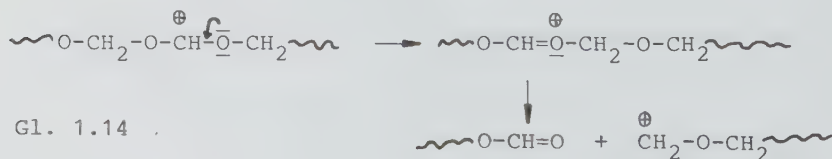
Die intramolekulare Transacetalisierung (Gl.1.12) führt zur Abspaltung von cyclischen Oligomeren des Formaldehyds wie z. B. Tetroxan, Pentoxan und Hexoxan ²⁹⁾ ("back-biting").



Während der Polymerisation findet als Nebenreaktion auch eine Hydridübertragung statt (Gl.1.13).



Bei der Hydridübertragung wird durch elektrophilen Angriff des Polyoxymethylenkations aus einer Methylenbrücke des eigenen oder eines benachbarten Makromoleküls ein Hydrid-Ion gemäß Gl. 1.13 abgespalten. Das neu entstehende, kettenständige Kation ist resonanzstabilisiert und gemäß Gl. 1.14 in eine Kette mit einer Formiatendgruppe und ein weiteres Polyoxymethylenkation aufspaltbar:



Entsprechende Endgruppen sind in Polymeren analytisch

1.4 Problemstellung

Wie bereits erwähnt, stellt die Polymerisation von Trioxan unter dem Einfluß kationischer Initiatoren ein typisches Beispiel für die simultane Polymerisation und Kristallisation dar, bei der jeder chemische Reaktionsschritt gleichzeitig als Wachstumsschritt des Kristalls zu verstehen ist. Daher fragt es sich, wie die Kinetik des Kristallwachstums, die bestimmten inhärenten Bedingungen unterliegt, wie z. B. Keimbildungsphänomene, Wachstum über spezielle Defektstrukturen, Ausbildung von Gleichgewichtsflächen usw. mit der Kinetik des Kettenwachstums verknüpft ist.

Untersuchungen über die Kinetik des Kristallwachstums von Polyoxymethylen im System $\text{TO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HClO}_4$ wurden erstmals in jüngster Zeit von Rodriguez¹⁸⁾ durchgeführt. Seine Ergebnisse lassen jedoch z. B. die Fragen offen, wie der von ihm beschriebene Mechanismus des Dickenwachstums der Kristalle mit der speziellen Kinetik dieser Reaktion in Verbindung gebracht werden kann und welchem statistischen Verteilungsgesetz das Lateralwachstum folgt. Daher erschien es notwendig, weitergehende Informationen über das Kristallwachstum zu gewinnen, insbesondere sollten die kinetischen Parameter aus der zeitlichen Änderung der Kristalldurchmesser-Verteilung, den Induktionszeiten, Keimkonzentrationen und den Umsätzen bestimmt werden.

Ferner sollte der Einfluß geringer Mengen einer Verbindung, die über zwei polymerisierbare Gruppen verfügt, auf die Reaktionskinetik und die Kristallmorphologie untersucht werden. Die Polymerisation von Trioxan mit geringen Zusätzen einer tetrafunktionellen Komponente hat inzwischen technische Bedeutung erlangt⁸⁾. Über den Einfluß dieser tetrafunktionellen Comonomeren auf die Keimbildung, Morphologie und Kinetik ist wenig bekannt. Es fragte sich u.a.,

ob durch simultane Polymerisation und Kristallisation mit diesem Cobausteintypus ebenfalls gestrecktkettige Kristalle erhalten werden. Es war daher von Interesse, anhand eines Diepoxides (1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan) zu prüfen, ob sich derartige Copolymere mit den bisher bekannten vergleichen lassen.

Schließlich stand die Frage zur Diskussion, inwieweit die Verteilung der Kristalldicken gestrecktkettiger Copolymerer auch die - typischerweise - bimodale Molekulargewichtsverteilung der Polymeren widerspiegelt.

Die zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung herangezogene gelchromatographische Analyse stellte wegen der Schwerlöslichkeit der Trioxancopolymeren ein besonderes technisches Problem dar. Die Einarbeitung in diese Problematik war schwierig und zeitraubend. Hierüber soll nicht im einzelnen berichtet werden.

2. Homopolymerisation von Trioxan mit wasserfreier Perchlorsäure als Initiator

2.1 Polymerisationsbedingungen

Im untersuchten System ($\text{TO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HClO}_4$) lagen als Reaktionsparameter vor: Konzentration des Monomeren und Initiators, Temperatur und Polymerisationszeit. Von diesen Parametern wurde nur die Perchlorsäurekonzentration und die Polymerisationszeit variiert, die anderen blieben konstant. Das Monomere (TO) wurde in einer Konzentration von 2,5 Mol/l eingesetzt, um eine gute Löslichkeit in Methylenchlorid, aber andererseits ausreichende Polymermengen für die sich anschließenden analytischen Untersuchungen zu gewährleisten. Die Temperatur betrug konstant 25 °C. Die Initiatorkonzentration wurde im Bereich zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l variiert.

Es wurden zwei in den Randbedingungen identische Serien von Polymerisationen durchgeführt (Bezeichnung: HP und NHP). In der Serie "HP" wurde bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen der gesamte Bereich der Zeit-Umsatz-Kurve gleichmäßig untersucht (s.Tab.2.1), in der "NHP"-Serie lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem Anfangsbereich der Zeit-Umsatz-Kurven (s.Tab.2.2). Wie sich im Laufe der Experimente herausstellte, war nicht in jeder Versuchsreihe die Kristallmorphologie in der idealen Form einer durch eine einzige Schraubenversetzung gewachsenen Bipyramide zu beobachten. Es sollen darum in Kap. 2.6.1 und 2.6.2 zwei weitere Parameter vorgestellt werden, die wegen des morphologischen Aspekts der Experimente bei der technischen Durchführung zu beachten waren, nämlich die Hydrodynamik im Reaktionsgefäß (Rühreinfluß) und der Einfluß geringer Wassermengen.

Innerhalb einer Serie stammen darum alle Komponenten der Reaktion aus jeweils den gleichen, unmittelbar vorher ausgeführten Destillationen. Die Polymerisationen wurden durch Zugabe einer methanolischen Triethylamin-Lösung abgebrochen.

Tab. 2.1

Homopolymerisation von Trioxan in Methylenchlorid mit wasserfreier Perchlorsäure als Initiator, Serie HP

TO : 2,5 Mol/l

t_p : Polymerisationszeit,
einschl. t_i

Lsgm.: CH_2Cl_2

t_i : Induktionszeit

Temp.: 25°C

Probe	$[\text{HClO}_4]_0$ [Mol/l]	t_p [sec]	t_i [sec]	Umsatz [%]
HP I/1	10^{-5}	780	780	leichte Trübung
I/2	"	1020	840	"
I/3	"	1800	800	"
I/4	"	3600	780	1,26
I/5	"	5400	780	1,3
II/1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	420	420	
II/2	"	900	420	0,14
II/3	"	2100	420	2,26
II/4	"	3600	420	7,99
II/5	"	5400	420	10,21
III/1	10^{-4}	150	150	
III/2	"	900	105	7,80
III/3	"	2100	120	12,56
III/4	"	3600	150	13,81
III/5	"	4500	150	14,03
IV/1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	60	60	
IV/2	"	300	60	5,84
IV/3	"	600	65	12,19
IV/4	"	900	60	14,25
IV/5	"	1800	75	14,35
IV/6	"	2100	60	16,44
IV/7	"	3000	70	15,13
IV/8	"	3600	60	16,62
IV/9	"	4200	65	15,55
IV/10	"	5400	60	18,13
V/1	$5 \cdot 10^{-4}$	35	35	
V/2	"	900	30	18,16
V/3	"	2100	35	18,94
V/4	"	3600	15	20,00
V/5	"	4500	30	19,56

Tab. 2.2

Homopolymerisation von TO mit HClO_4 als Initiator, Serie NHP.

TO : 2,5 Mol/l t_p : Polymerisationszeit,
 Lsgm.: CH_2Cl_2 einschl. t_i
 Temp.: 25°C t_i : Induktionszeit
 U: Umsatz

Probe	$[\text{HClO}_4]_0$ [Mol/l]	t_p [sec]	t_i [sec]	Umsatz [%]
NHP I/1	10^{-5}	23 h	7 h	0,46
I/2	"	1 h 10min	2900	0,73
I/3	"	23 h 30min		0,11
II/1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	1100	1140	0,03
II/2	"	1620	"	0,15
II/3	"	2280	"	0,55
II/4	"	3540	"	1,36
II/5	"	5460	"	3,06
III/1	10^{-4}	210	210	0,03
III/2	"	235	"	0,05
III/3	"	300	"	0,23
III/4	"	420	"	1,14
III/5	"	1200	"	4,50
III/6	"	5400	"	19,54
IV/1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	110	80	0,005
IV/2	"	180	"	0,35
IV/3	"	240	"	1,37
IV/4	"	300	"	4,05
IV/5	"	5400	"	24,05
V/1	$5 \cdot 10^{-4}$	46	41	0,06
V/2	"	75	"	0,32
V/3	"	105	"	1,04
V/4	"	150	"	4,73

Die Daten (t_i und U) der Serie NHP unterscheiden sich etwas von den Daten der Serie HP. Das hängt damit zusammen, daß beide Serien nicht denselben Chargen der gereinigten oder synthetisierten Ausgangssubstanzen entstammen, und bei den niedrigen Initiatorkonzentrationen schon geringste Wasser-
 spuren die Aktivität des Initiators beeinträchtigen können.

2.2 Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Zeit-Umsatz-Beziehung

Das Zeit-Umsatz-Verhalten wurde mit der diskontinuierlichen Methode der gravimetrischen Bestimmung der Polymerausbeuten untersucht, indem die Reaktion unter denselben Bedingungen in einer Anzahl gleicher Gefäße gestartet und nach definierten Zeiten durch Zugabe des Inhibitors Triethylamin unterbrochen wurde.

Es wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen nur die Konzentration der Perchlorsäure im Reaktionsansatz variiert wurde. Sie betrug $5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $2,5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-5} Mol/l.

Außer der deutlichen Verlängerung der Induktionszeit (s.Kap.2.3) wurden mit abnehmender Katalysator-Konzentration geringere Beschleunigungen der Reaktionen und geringere maximale Ausbeuten gefunden. Die Abb. 2.1 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurven der HP-Serie.

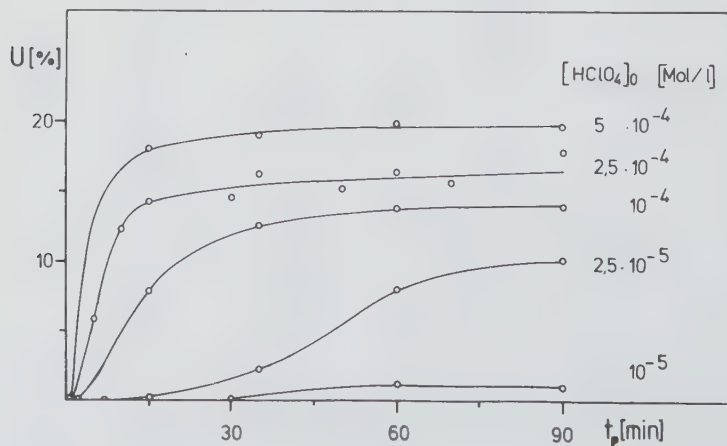


Abb. 2.1 : Zeit-Umsatz-Kurve für die Homopolymerisation von TO, Serie HP, mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen bei 25 °C, Umsatz in % von $[TO]_0$.

TO : 2,5 Mol/l Lsgm. : CH_2Cl_2
Temp. : 25 °C

Die später durchgeführte NHP-Serie, bei der unter den gleichen Bedingungen besonders die Kinetik zu Anfang der Reaktion untersucht wurde, stellte klar, daß alle Zeit-Umsatz-Kurven für die Homopolymerisation im Anfangsbereich eine konkave Krümmung aufweisen, also die Polymerisation in diesem Stadium eine Beschleunigung erfährt (s. Abb. 2.2). Es liegen daher in allen Fällen S-förmige Kurven vor.

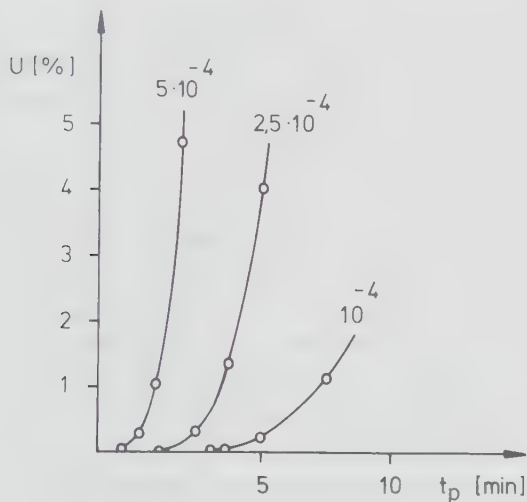


Abb. 2.2 : Zeit-Umsatz-Kurven für die Homopolymerisation von TO im Anfangsbereich der Reaktion (NHP-Serie). Die Parameter der Kurven sind die jeweiligen Initiatorkonzentrationen in Mol/l.

TO : 2,5 Mol/l Lsgm. : CH_2Cl_2
Temp. : 25 °C

Aus dem anfänglichen Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve kann man schließen, daß die gemessene Induktionsperiode u. U. etwas über der Zeitdauer liegt, die das System bis zur Bildung der ersten Keime braucht. Wir bezeichnen darum bei unseren Experimenten mit "Induktionsperiode" die Zeit, die nach der Zugabe des Katalysators abläuft, bis mit dem Auge eine erste Trübung wahrzunehmen ist.

Diese Definition steht nicht exakt in Einklang mit der Definition, die im Rahmen der üblichen Theorie³³⁾ verwendet wird, und in denen im allgemeinen die Zeit bis zur Bildung der Keime als die kritische Größe verstanden wird. Jedoch dürfte der zeitliche Unterschied zwischen dem Entstehen der kritischen Keime und dem Auftreten einer Trübung sehr gering sein.

Die simultane Polymerisation und Kristallisation erfährt nach der Induktionsperiode eine starke Beschleunigung und erreicht im Wendepunkt der S-förmigen Zeit-Umsatz-Kurven ihre maximale Geschwindigkeit.

Im weiteren Verlauf scheint sich die Reaktion einem Grenzwert des Umsatzes ($U_{\max}$) zu nähern. Offensichtlich hängt dieser Wert auch von der Konzentration des eingesetzten Katalysators ab (s.Tab.2.3). Der Katalysator darf im Prinzip keinen Einfluß auf den Umsatz haben. Ist das dennoch der Fall, so kann daraus geschlossen werden, daß das System kinetisch gehindert ist, seinen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Das zeigt sich auch, wenn man erneut Katalysator einsetzt, nachdem die Reaktion zum Stillstand gekommen ist: der Umsatz steigt dann noch einmal spontan an¹⁸⁾.

Dieses Verhalten der Perchlorsäure steht im Gegensatz zu dem Verhalten von Bortrifluorid-Etherat als Katalysator. Mit letzterem erreicht die Trioxanpolymerisation in Nitrobenzol als Lösungsmittel das erwartete Ceiling-Gleichgewicht¹⁷⁾. Es liegt bei ca. 75 % unter den hier vorgegebenen Bedingungen.

Tab. 2.3 zeigt als charakteristische Daten der Zeit-Umsatz-Kinetik die maximalen Ausbeuten ($U_{\max}$) und die maximalen Gewichtszunahmen an kristallinem Polymeren ($\dot{M}_{\max}$), die bei verschiedenen HClO_4 -Konzentrationen beobachtet wurden. Als maximale Wachstumsgeschwindigkeit (oder Materiefluß) wird hierbei die Steigung der Tangente im Wendepunkt der Zeit-Umsatz-Kurve definiert.

Tab. 2.3 : Materiefluß ($\dot{M}_{\max}$) zum Zeitpunkt maximaler Polymerisationsgeschwindigkeit und maximale Ausbeuten in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration. Daten aus den Zeit-Umsatz-Kurven, Serie HP.

$[\text{HClO}_4]_0$ [Mol/l]	$\dot{M}_{\max}$ [g/min]	$U_{\max}$ [%] von $[\text{TO}]_0$
$5 \cdot 10^{-4}$	55,1	20,0
$2,5 \cdot 10^{-4}$	25,4	18,1
10^{-4}	10,8	14,0
$2,5 \cdot 10^{-5}$	2,3	10,2
10^{-5}	0,9	1,3

Bildet man das Verhältnis von $\dot{M}_{\max}/[\text{HClO}_4]_0$, so stellt man fest, daß der Quotient für alle Katalysatorkonzentrationen einen konstanten Wert hat, nämlich ca. $1 \cdot 10^4$ [g·l/min·Mol]. Das bedeutet offenbar, daß die Aktivität des Katalysators seiner Konzentration proportional ist.

Die Beobachtung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Trioxanpolymerisation sehr stark abnimmt, obwohl der unter den Ceiling-Bedingungen zu erwartende Gleichgewichtsumsatz bei weitem noch nicht erreicht wird, wurde von verschiedenen Autoren ³⁴⁻³⁶⁾ bereits diskutiert. Neben der Möglichkeit, daß dieses Verhalten durch den kinetischen Abbruch der Kette verursacht werden könnte, wurde vor allem die Vorstellung vertreten, daß die aktiven Kettenenden vom Kristall "lebendig begraben" werden. Boehlke ³⁵⁾ konnte nachweisen, daß die Zahl der aktiven kationischen Kettenenden schon zu Beginn der Polymerisation viel geringer ist als die Zahl der Katalysatormoleküle, und daß sie im Laufe der Polymerisation nur ganz unwesentlich kleiner wird.

Er konnte daraus schließen, daß das o. g. Verhalten nicht durch den kinetischen Abbruch der Kette verursacht wird. Allerdings verweist er aus diesem Grunde auch auf das Einschlußmodell.

Dieser Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven, insbesondere die Ursache für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Umsatz, ergibt sich aus der späteren Diskussion der Details des Kristallwachstums (Kap.2.8.4).

Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch physikalische Okklusion des Katalysators verursacht wird, wie das in der Literatur bisher angenommen wurde.

2.3 Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Induktionszeit

Der heterogenen Wachstumskinetik ist die Kinetik der Keimbildung in homogener Phase vorgelagert. Wie die kinetischen Experimente zeigen, übt die Konzentration des Initiators auf die Dauer der beobachteten Induktionsperiode einen starken Einfluß aus. In Abb. 2.3 ist die Induktionsperiode t_i gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen.

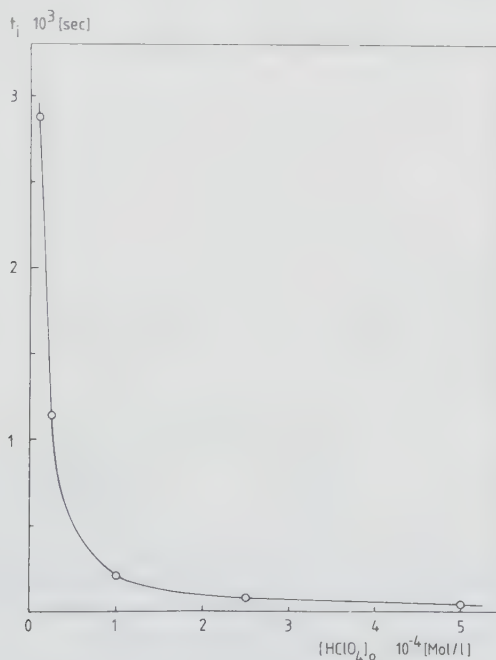


Abb. 2.3 : Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Dauer der Induktionsperiode bei der Homopolymerisation von Trioxan mit wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator (NHP-Serie).

TO : 2,5 Mol/l Lsgm. : CH_2Cl_2
 Temp. : 25 °C

Trägt man die Daten im doppelt-logarithmischen Maßstab auf (s. Abb. 2.4), so erhält man bei der NHP-Serie den Exponenten -1,1.

$$\text{Gl. 2.1} \quad \lg t_i = -1,11 \lg [\text{HClO}_4]_0 - k$$

und daher

$$\text{Gl. 2.2} \quad t_i = k' \cdot [\text{HClO}_4]_0^{-1,1}$$

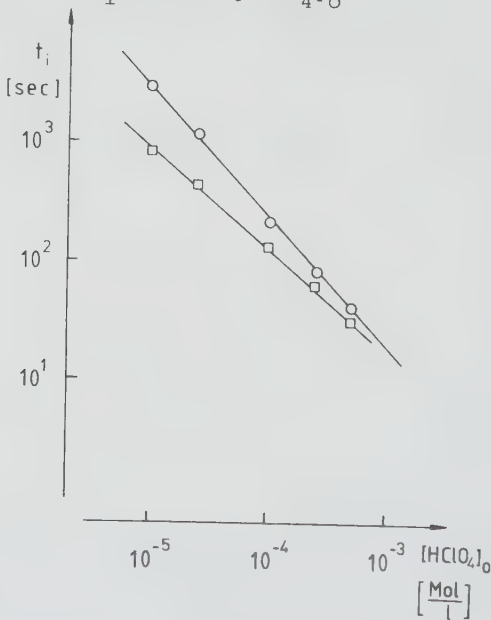


Abb. 2.4 : Abhängigkeit der Induktionszeit von der Perchlorsäurekonzentration. Doppelt-logarithmische Darstellung zur Bestimmung des Exponenten (NHP-Serie : -o-, HP-Serie : -□-).

Wertet man die Daten der HP-Serie in der gleichen Weise aus (s. Abb. 2.4), so erhält man einen Exponenten von -0,85. Die Tatsache, daß die Auswertung der beiden Serien etwas unterschiedliche Exponenten ergibt, weist darauf hin, daß die Reaktionskinetik empfindlich auf geringfügige

Unterschiede der Reaktionsparameter reagiert, die schon dadurch hervorgerufen werden können, daß die Komponenten der Polymerisationsserien nicht aus den gleichen Chargen der Destillation stammen.

Aufgrund der Schwankung der Exponenten um einen mittleren Wert von -1 darf man schließen, daß es sich bei der Beziehung zwischen Induktionsperiode und Perchlorsäurekonzentration um eine umgekehrte Proportionalität handelt. Trägt man die Induktionszeiten der NHP-Serie gegen die reziproke Katalysatorkonzentration auf, so läßt sich durch diese Punkte und durch den Ursprung eine Gerade legen (s. Abb. 2.5).

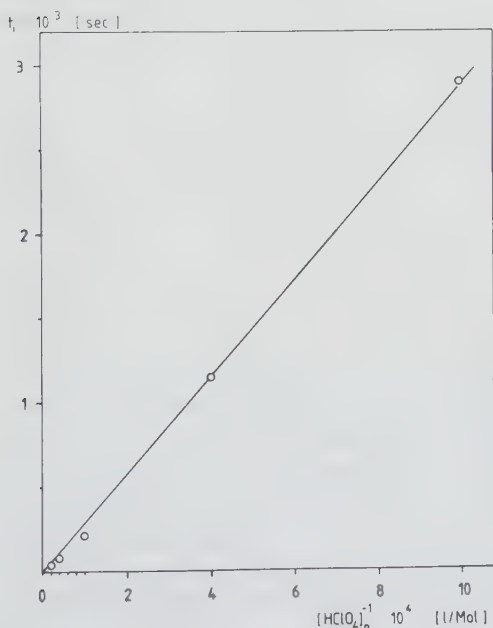


Abb. 2.5 :

Induktionszeiten der NHP-Serie als Funktion der reziproken Katalysatorkonzentration

Die Steigung dieser Geraden liefert den Vorfaktor 0,029 [sec·l/Mol]. Für die Beziehung zwischen der Induktionsperiode und der Menge der eingesetzten Perchlorsäure gilt demnach:

$$\text{Gl. 2.3} \quad t_i = 0,029 \cdot [HClO_4]_0^{-1} \quad t_i \text{ in sec}$$

$[HClO_4]_0 \text{ in Mol/l}$

2.4 Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Zahl der Primärkeime

Die Zahl der Keime, die sich bei der Polymerisation von Trioxan bilden, ist bis jetzt noch nicht gemessen worden. Wir bestimmten diese Zahl, indem wir die Polymerisationsansätze unmittelbar beim Auftreten der ersten Trübung durch Zugabe des Initiators abbrachen und die Zahl der Kristalle in einem definierten Volumenanteil auszählten (s.Kap.7.2). Dabei stellte sich heraus, daß die Zahl der Keime, d. h. die Keimdichte N_K , mit der Zunahme der Initiatorkonzentration über 1,5 Größenordnungen proportional zunahm.

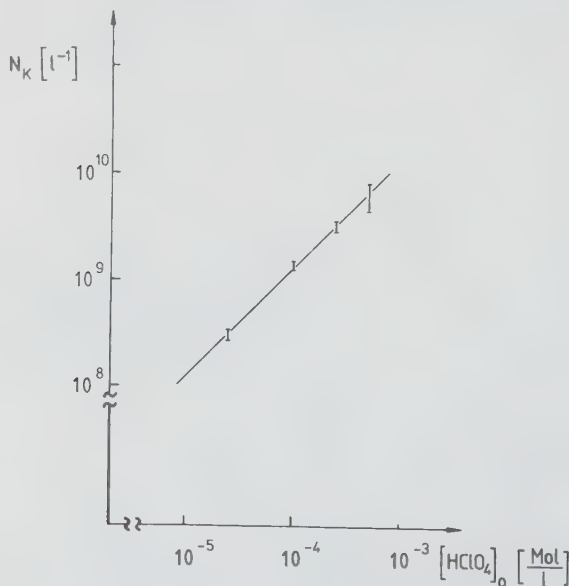


Abb. 2.6 : Abhängigkeit der Keimzahl von der Initiatorkonzentration, doppelt-logarithmische Darstellung

Die doppelt-logarithmische Auftragung (Abb.2.6) liefert eine Ausgleichsgerade mit der Steigung 1,0. D. h., es besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Initiatorkonzentration und der der Keimdichte:

$$\text{Gl. 2.4} \quad \lg N_K = 1,0 \cdot \lg [\text{HClO}_4]_0 + 13,15$$

und damit

$$\text{Gl. 2.5} \quad N_K = 1,4 \cdot 10^{13} [\text{HClO}_4]_0$$

Extrapoliert man die Ausgleichsgerade auf die Keimdichte $N_K = 1$, so erhält man eine theoretische Initiatorkonzentration, die zur Bildung eines einzigen Keims führt: $1,4 \cdot 10^{-13}$ Mol/l, das sind $4,3 \cdot 10^{10}$ Perchlorsäuremoleküle.

Nimmt man an, daß die ersten Kristallkeime Lamellen mit einer Deckfläche von ca. $10^6 \text{ \AA}^2$ sind und dividiert man die Querschnittsfläche durch die Projektionsfläche einer POM-Helix entlang der c-Achse (ca. $17 \text{ \AA}^2$), so schätzt man damit die Zahl der gestreckten Molekülketten pro Kristallkeim zu ca. $5 \cdot 10^4$. Vergleicht man diesen Wert mit der Zahl der Initiator-moleküle pro Kristall, die tatsächlich im System vorhanden sein sollten, so ergibt sich ein Unterschied von mehr als 5 Größenordnungen. Eine Erklärung für diesen Unterschied liegt nicht unmittelbar auf der Hand. Man sollte erwarten, daß im Prinzip jedes Katalysatormolekül dazu in der Lage ist, nach Gl. 1.1 einen Kettenstart zu bewirken und daß sich die dadurch bildenden Oligomeren entweder an der Keimbildung oder am Kristallwachstum beteiligen.

Offensichtlich ist dieses experimentelle Ergebnis ein starker Hinweis dafür, daß ein beträchtlicher Anteil des Katalysators schon vor oder während der Keimbildung deaktiviert wurde. Eine wahrscheinliche Erklärung für diese Annahme, auf die auch andere experimentelle Befunde hinweisen, wird in Kap. 2.8.1 diskutiert.

Der Effekt, daß die Keimdichte mit erhöhtem Katalysatoreinsatz ebenfalls zunimmt, ist ein eindeutiger Hinweis auf eine homogene Nukleierung³³⁾. Bei heterogener Nukleierung würde sie konstant bleiben.

Reduziert man die Zeit-Umsatz-Kurven (z.B. der HP-Serie) mit den Keimzahlen der entsprechenden Initiatorkonzentration, erreicht man, daß die Kurven auf einer Art "Master-Kurve" nahe beieinander liegen. Nur die Kurve mit der relativ niedrigsten Initiatorkonzentration fällt etwas heraus (s.Abb.2.7).

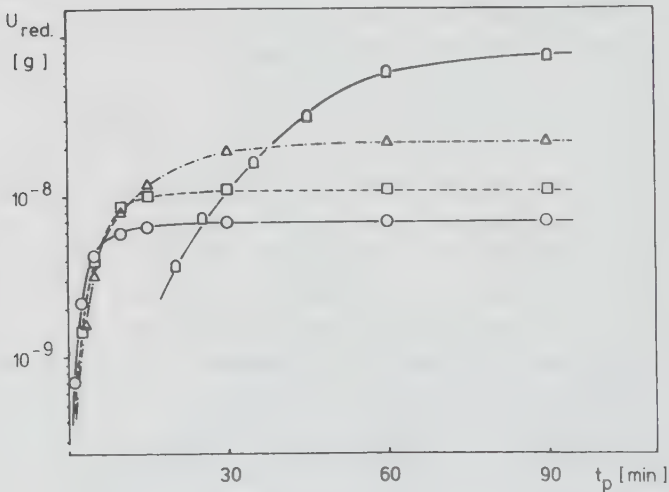


Abb. 2.7 : Reduzierte Zeit-Umsatz-Kurven, erhalten durch Division der experimentellen kinetischen Kurven (s.Abb.2.1) durch die jeweilige Keimzahl. Für die verschiedenen Katalysatorkonzentrationen in Mol/l wurden die folgenden Symbole verwendet : □ : $2,5 \cdot 10^{-5}$, Δ : 10^{-4} , ◻ : $2,5 \cdot 10^{-4}$, ○ : $5 \cdot 10^{-4}$

Die Kurven fallen allerdings nicht genau zusammen, sondern mit abnehmendem Initiatoreinsatz liegen sie bei zunehmend höheren Umsätzen.

Dieser Trend der Kurven spricht gegen ein Einschlußmodell der Katalysatordesaktivierung.

2.5 Diskussion der Keimbildungskinetik

Bei der Trioxan-Polymerisation beobachtet man nach Zugabe des Initiators, daß das System zunächst kurzzeitig in homogener Phase bleibt, ehe die erste Trübung sichtbar wird. Diskutieren wir diese "Induktionszeit" auf der Grundlage der Keimbildungskinetik, so folgt, daß während dieser Zeit zunächst eine Übersättigung, bezogen auf die Moleküle aufgebaut wird, die als Bausteine zur homogenen Keimbildung befähigt sind. Diese Übersättigung wird nicht auf physikalischem Wege erreicht - etwa durch Unterkühlung -, sondern es bildet sich erst ein Gleichgewichtszyklus aus zwischen monomerem Trioxan, Oligomeren und abgespaltenem Formaldehyd ²⁴⁾ (s. Abb. 2.8).

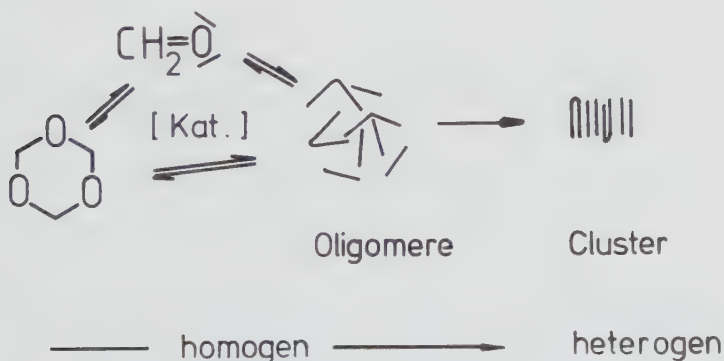


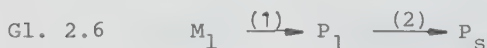
Abb. 2.8 : Schematische Darstellung der Vorgänge, welche zur Keimbildung während der Induktionsperiode führen. Erreicht die Oligomerenkonzentration den für die Primärkeimbildung erforderlichen Wert der Übersättigung, bilden sich spontan Aggregate.

In dieser vorgelagerten Reaktion spielt der Initiator, wie gezeigt wurde, eine entscheidende Rolle. Er beschleunigt je nach seiner Konzentration die Oligomerenbildung und baut damit die Übersättigung des Systems mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auf. Die Induktionsperiode ist so eindeutig mit der Initiatorkonzentration korreliert. Im Falle von Perchlorsäure als Initiator ist sie umgekehrt proportional zur eingesetzten Initiatorkonzentration, wie in Abb. 2.5 dargestellt.

Der empirische Zusammenhang (Gl. 2.3) $t_i = \frac{0,029}{[\text{HClO}_4]_0}$ erlaubt die Beschreibung der Oligomerenbildung $\frac{d[P]}{dt}$ mit einem Zeitgesetz zweiter Ordnung

$$\frac{d[P]}{dt} = k_p \cdot [TO] \cdot [\text{HClO}_4]$$

Unter der Annahme, daß während der Induktionsperiode die Bildung der Oligomeren (Schritt 1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und dagegen die Zeit, die die Oligomeren zur Aggregatbildung brauchen (Schritt 2) vernachlässigbar klein ist,



gilt näherungsweise:

$$\text{Gl. 2.7} \quad t_i = \frac{[P]}{k_p \cdot [TO]_0} \cdot \frac{1}{[\text{HClO}_4]_0}$$

Über eine Abschätzung der Keimgröße und damit $[P]$ sollte es nach Gl. 2.3 prinzipiell möglich sein, die Geschwindigkeitskonstante der Oligomerenbildung angenähert zu bestimmen. Das setzt jedoch voraus, daß $[\text{HClO}_4]_0$ auch die tatsächlich wirksame Katalysatorkonzentration ist. Wie in Kap. 2.8.1 aufgrund anderer Hinweise gezeigt wird, trifft diese Voraussetzung nicht zu. Die Gleichung 2.3 gibt damit nur an, wie

groß eine bestimmte Induktionsperiode ist in Abhängigkeit von der vorgelegten Katalysatorkonzentration.

Im Laufe der weiteren Reaktion wird die Konzentration an Oligomeren den für die Primärkeimbildung erforderlichen Wert der Übersättigung überschritten, und der kritische Radius r_c für die Keimbildung wird dabei sehr rasch von Unendlich auf kleine Werte fallen. Zu diesem Zeitpunkt entstehen die ersten Keime.

Durch Division der Keimzahl N_k durch die entsprechende Induktionsperiode t_i läßt sich die Keimbildungsgeschwindigkeit $\dot{N}$ experimentell bestimmen ³³⁾. Tab. 2.4 zeigt die so bestimmten Keimbildungsgeschwindigkeiten für verschiedene Initiatorkonzentrationen.

$[Kat]_0$	$\dot{N} [cm^{-3} \cdot sec^{-1}]$
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,96 \cdot 10^2$
10^{-4}	$5,61 \cdot 10^3$
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,88 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^5$

Tab. 2.4 : Keimbildungsgeschwindigkeiten für verschiedene Konzentrationen des Initiators Perchlorsäure; aus den experimentell bestimmten Keimkonzentrationen pro Induktionszeit

Nach der Bildung der ersten Keime wird - infolge des Kristallwachstums - die Übersättigung nach Erreichen eines Maximums wieder rasch abgebaut werden, so daß die von der Übersättigung abhängige kritische Größe der Primärkeime (r_c) wieder ansteigt. Jeder in dieser Zeit gebildeten Kristallkeime tritt nun in einen Wettlauf ein mit dem zunehmenden kritischen Radius ³⁷⁾.

Während dieses "Rennens" werden alle Keime außer den zuerst gebildeten vom kritischen Radius eingeholt, d. h. die Keime lösen sich wieder auf und stellen damit oligomere Bausteine dem Kristallwachstum der stabilen Keime zur Verfügung.

Die Kristalldurchmesserverteilung sollte daher zu Beginn des Wachstums sehr eng sein (vgl. Abb. 2.17).

2.6 Beschreibung der Kristallmorphologie

Im Idealfall besitzen die Polyoxymethylenkristalle die in Kap. 1.2 beschriebene Form (s. Abb. 1.1 und 1.2). Bemerkenswert ist dabei, daß jeder Einkristall nur über eine einzige Wachstumsspirale in die Dicke wächst und der Ursprung der Spirale sich immer im Zentrum der Kristalle befindet. Diese theoretisch postulierte³⁸⁾, symmetrische Morphologie ist experimentell ungewöhnlich selten.³⁹⁾ Aus ihr ist zu schließen, daß der Vorgang, der zu der Schraubenversetzung geführt hat, nicht erst während eines späteren Stadiums des lateralen Wachstums der Basislamelle stattgefunden hat, sondern in einem sehr frühen Stadium, kurz nach Ausbildung des Keimes. Ein bekanntes Beispiel für ein Kristallwachstum, bei dem zuerst dünne, hexagonale Basislamellen lateral wachsen, ehe erst nach einer gewissen Zeit Wachstumsspiralen auf ihrer Oberfläche entstehen, ist das Kristallwachstum von CdJ_2 ⁴⁰⁾. Als Entstehungsursache der Wachstumsspiralen wird das Zusammentreffen der lateralen Wachstumsfront mit Verunreinigungen diskutiert⁴¹⁾. Die dort beobachteten Wachstumsspiralen befinden sich daher nicht im Zentrum der hexagonalen Basislamelle. Auch bei der Trioxan-Polymerisation in Anwesenheit einer Fremdschubstanz wird beobachtet, daß die Häufigkeit der Spiralen zum Kristallrand hin zunimmt. Darüber wird in dieser Arbeit in Kap. 5.9 berichtet (s. z. B. Abb. 5.8). Folgt man der in Ref. 41 gegebenen Erklärung, so muß man schließen, daß bei der hier vorliegenden, symmetrischen Morphologie nicht die Anwesenheit von Verunreinigungen die Entstehungsursache der Schraubenversetzung gewesen sein kann.

Dieser Schluß ist auch in Zusammenhang mit der Primärkeimbildung interessant. In Abwesenheit einer als Keimbildner wirkenden Verunreinigung kann nur homogene Keimbildung auftreten (s. Kap. 2.5).

Bei längeren Polymerisationszeiten oder hohen Katalysatorkonzentrationen können andere Wachstumsmechanismen als das

reine Wachstum über Spiralstufen zusätzlich auftreten und Abweichungen in der Morphologie hervorrufen. Abb. 2.9 zeigt einen POM-Kristall, dessen Wachstum nach 90 min unterbrochen wurde.

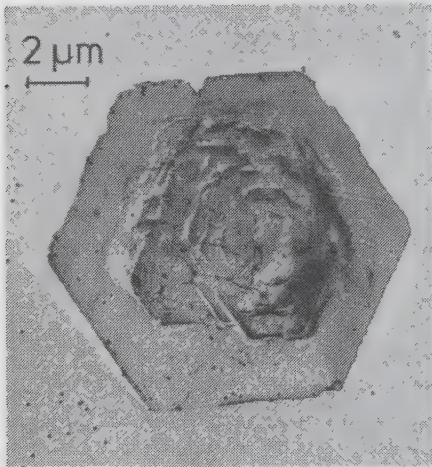


Abb. 2.9

EM-Aufnahme eines POM-Kristalls Probe HP I-5

Man erkennt, daß diese anderen Wachstumsformen bevorzugt in der Kristallmitte auftreten können. Für die experimentelle Auswertung der Stufenabstände eignet sich darum besonders die Randregion des Kristalls. Abb. 2.10 zeigt ein Bruchstück eines Kristalls derselben Probe. Die Stufen auf der Kristallecke sind deutlich zu erkennen.

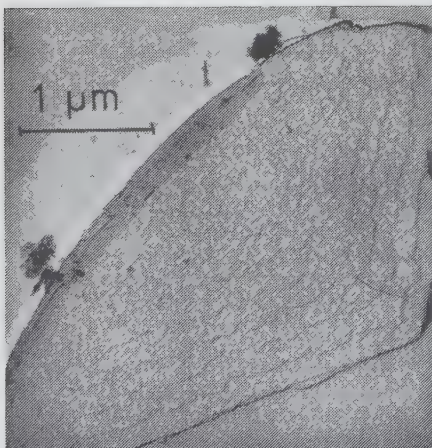


Abb. 2.10

EM-Aufnahme eines Kristallbruchstücks, Probe HP I-5

Die Beobachtung, daß Unregelmäßigkeiten beim Kristallwachstum auftreten können, veranlaßte uns, die Rolle von zwei weiteren Parametern qualitativ zu untersuchen.

In Kap. 2.6.1 und 2.6.2 werden der Röhreinfluß und der Einfluß geringer Wassermengen auf die Kristallmorphologie beschrieben. Die Beobachtungen führen zu dem wichtigen Schluß, daß beide Einwirkungen maßgeblich die Morphologie bestimmen und bestätigen, daß bei der Versuchsdurchführung auf eine strenge Beibehaltung der Reaktionsbedingungen geachtet werden mußte.

2.6.1 Einfluß des Rührens auf die Kristallmorphologie

Die an der Kristalloberfläche herrschende Übersättigung ist in der Regel nicht an jedem Ort der Oberfläche gleich groß (z. B. "Berg-Effekt" ⁴²⁾ bei niedermolekularen Kristallen). Die lokale Übersättigung und damit die Kinetik des Oberflächenwachstums kann durch hydrodynamische Einflüsse entscheidend verändert werden (z. B. "shish-kebab"-Strukturen ⁴³⁾ bei der Lösungskristallisation von Polymeren im starken Schergefälle). Um zu untersuchen, welchen Einfluß unterschiedlich starke Strömungsverhältnisse (nach Injektion der Initiatorlösung in die TO-Lösung wurde geschüttelt und dann das Gefäß erschütterungsfrei im thermostatisierten Wasserbad aufbewahrt) auf die Regelmäßigkeit des Spiralwachstums haben können, wurden Versuche unternommen, bei denen das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührer verschieden stark gerührt wurde.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung des Polymerisates zeigte sich, daß sich bei diesen Bedingungen keine regelmäßigen Kristalle ausbilden. Ähnlich wie bei Mateva ¹⁷⁾, die Trioxan in Nitrobenzol mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Katalysator polymerisierte, lagen hier nur unregelmäßig ausgebildete Kristalle und -bruchstücke vor, die keine Wachstumsspiralen erkennen ließen.

2.6.2 Einfluß von geringen Wassermengen auf die Kristall-Morphologie

Die Beobachtung, daß Unregelmäßigkeiten im Lateral- und Dickenwachstum auftraten, veranlaßte uns auch, die Rolle des Wassers qualitativ zu überprüfen.

Dazu führten wir eine Reaktion unter den üblichen Bedingungen durch; allerdings wurde die Trioxan-Lösung vorher mit einer Spritze feuchter Laborluft versetzt.

Die Reaktion wurde dadurch nicht inhibitiert, wohl aber die Induktionszeit etwas verlängert ($t_i=13$ min). Die Kristalle wachsen langsamer und die elektronenmikroskopischen Bilder zeigen (Abb. 2.11), daß sie sehr viel regelmäßiger gewachsen sind. Offensichtlich ist die o. g. Beobachtung auf geringste Spuren von Wasser zurückzuführen, die bei den äußerst niedrigen Initiatorkonzentrationen einen sehr großen Einfluß haben.

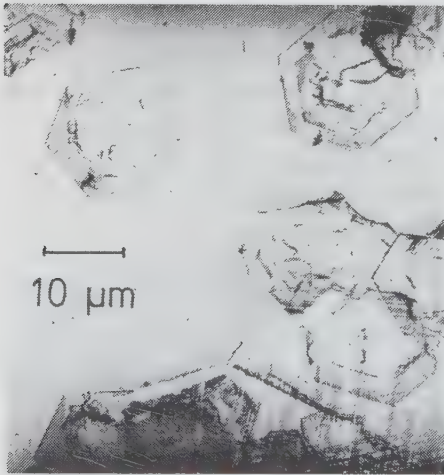


Abb. 2.11 a



Abb. 2.11 b

EM-Aufnahmen von Oberflächenabdrücken: Kristalle aus der Homopolymerisation in Gegenwart geringer Wassermengen

TO	: 2,5 Mol/l	Lsgm.: CH_2Cl_2
HClO_4	: 10^{-4} "	Temp.: 25 °C
		Umsatz: 0,01 %

2.7 Das Lateralwachstum der Kristalle

2.7.1 Mikroskopische Untersuchungen des Kristallwachstums

In der NHP-Serie (Homopolymerisation von Trioxan mit Perchlorsäure als Initiator) wurden für die Polymerisationsreihe mit der Initiatorkonzentration $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l die Kristalldurchmesser von jeweils über 100 Kristallen eines jeden Umsatzes bestimmt, indem die Kristalle bei lichtmikroskopischer Vergrößerung fotografiert und die Negative bei zehnfacher Vergrößerung vermessen wurden. Es konnte zunächst festgestellt werden, daß die Kristalldurchmesser im Laufe der Reaktion von anfänglich $3 \mu\text{m}$ auf $20 \mu\text{m}$ anwachsen. Außerdem stand damit genügend Material für eine statistische Auswertung zur Verfügung.

Die folgenden Bilder stellen lichtmikroskopische Übersichtsaufnahmen und elektronenmikroskopische Einzelaufnahmen der Kristalle aus den Polymerisationsansätzen dar, die nach 19 Minuten (erste Trübung), 27, 38, 59 und 91 Minuten mit Triäthylamin abgebrochen worden waren.

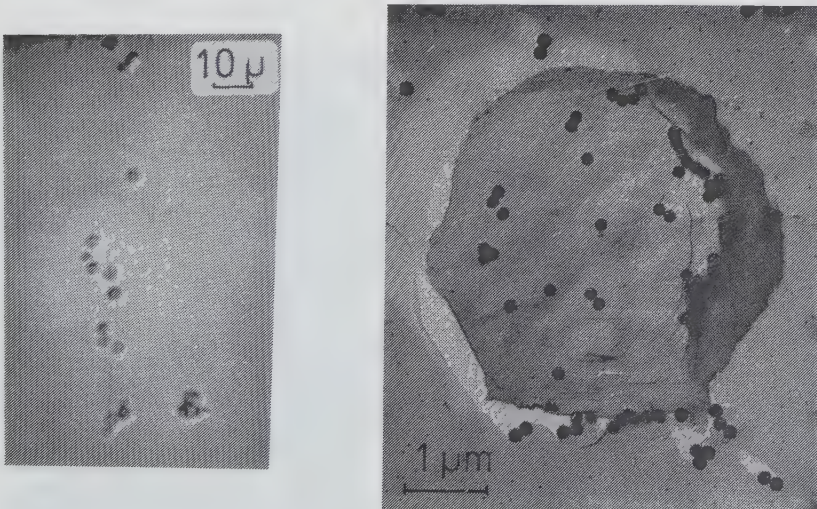


Abb. 2.12 : LM-Aufnahme (a) und EM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes (b) des Homopolymeren NHP II-1
 t_p : 19 min (erste Trübung)

Abb. 2.13 : LM-Aufnahme (a) und EM-Aufnahme eines Oberflächen-
abdruckes (b) des Homopolymeren NHP II-2
 t_p : 27 min

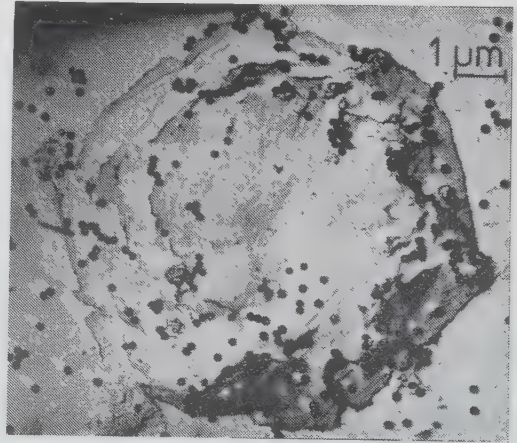


Abb. 2.14 : LM-Aufnahme (a) und EM-Aufnahme eines Oberflächen-
abdruckes (b) des Homopolymeren NHP II-3
 t_p : 38 min

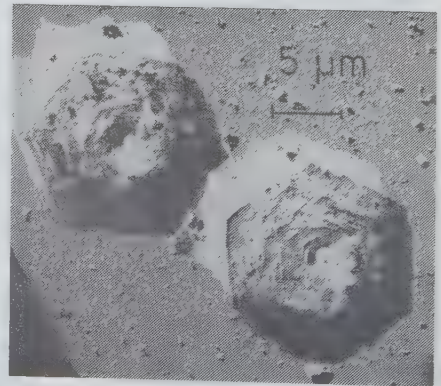


Abb. 2.15 : LM-Aufnahme (a) und EM-Aufnahme eines Oberflächen-
abdruckes (b) des Homopolymeren NHP II-4
 t_p : 59 min

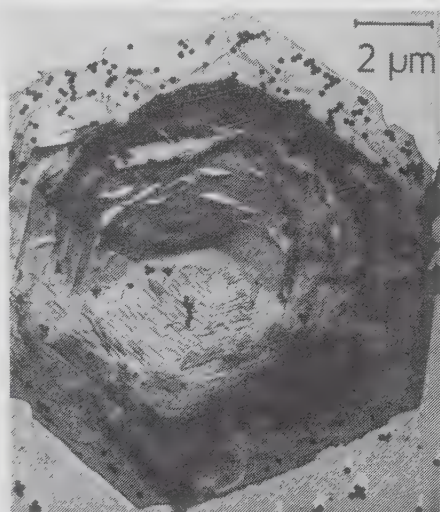
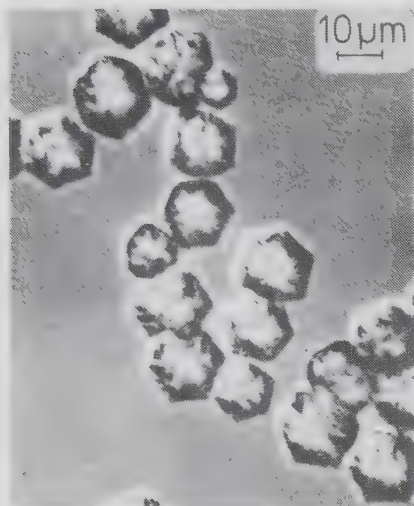
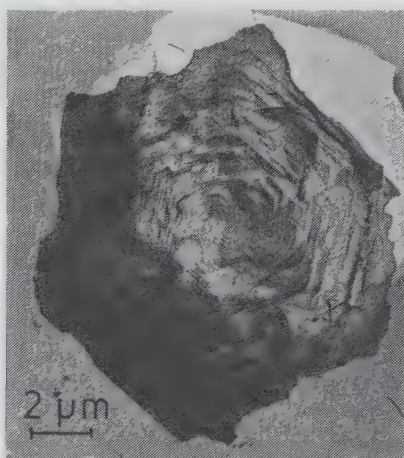
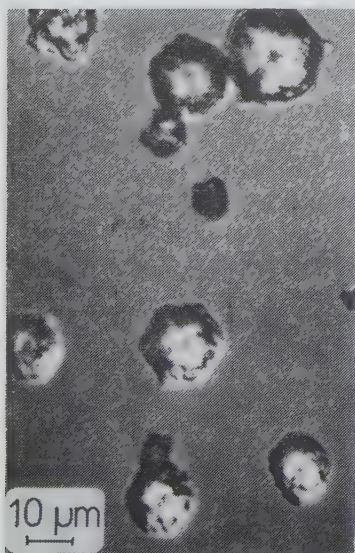


Abb. 2.16 : LM-Aufnahme (a) und EM-Aufnahme eines Oberflächen-
abdruckes (b) des Homopolymeren NHP II-5
 t_p : 91 min



2.7.2 Graphische und rechnerische Analyse der Verteilungsparameter der lateralen Kristallgrößen

Die Auswertung umfaßt verschiedene graphische Darstellungen (als Histogramme, Charakteristika und kumulative Auftragung auf Wahrscheinlichkeitspapier) und die quantitative Berechnung ihrer Parameter und Momente aus den Meßdaten basierend auf lichtmikroskopischen Aufnahmen:

Für die Darstellung in Form von Histogrammen wurde die Menge der gemessenen Kristalle auf ein Raster abgebildet, indem jeder Kristall entsprechend seiner Größe einem Klassenintervall von $0,5 \mu\text{m}$ (bzw. $1 \mu\text{m}$) Breite zugeordnet wurde. Die so konstruierten Histogramme (s. Abb. 2.17) stellen die Häufigkeit des Durchmessers ϕ ^{+) in Abhängigkeit von ϕ dar und wurden zum besseren Vergleich untereinander auf gleiche Flächen normiert, d. h. die Klassenhäufigkeiten wurden als Bruchteile der Gesamtzahl der Meßwerte aufgetragen.}

Dabei wird deutlich, daß in den ersten dreißig Minuten des Kristallwachstums die Verteilungen sehr eng sind. Im Laufe der Reaktion driften die Verteilungskurven in Richtung auf größere Durchmesser-Werte. Gleichzeitig tritt eine Verbreiterung auf, ohne daß sich ein Ausläufer der Kurve noch über den gesamten Bereich der kleineren Partikel erstreckt. Der gesamte Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß nach der einmal - zum Zeitpunkt t_i erfolgten - Keimbildung keine weitere Primärkeimbildung stattfindet. Denn sonst würde die Kurve einen deutlichen, unsymmetrischen Ausläufer zu kleineren Partikeln aufweisen. Diese Beobachtung ist wichtig für die Interpretation der Zeitumsatz-Kurven (s. Abb. 2.1 u. 2.2). Die kinetischen Kurven geben folglich unmittelbar die Heterogenkinetik des Kristallwachstums an den Oberflächen wieder.

^{+) Aus experimentellen Gründen wurde hier ϕ als Abstand gegenüberliegender Kristallkanten definiert, da bei niedrigen Umsätzen oft die Ecken bevorzugt abgebrochen sind und bei höheren Umsätzen und Katalysatorkonzentrationen bevorzugt an den Ecken unregelmäßige Überwachungen auftreten können. Beide Effekte würden die statistische Analyse verfälschen.}



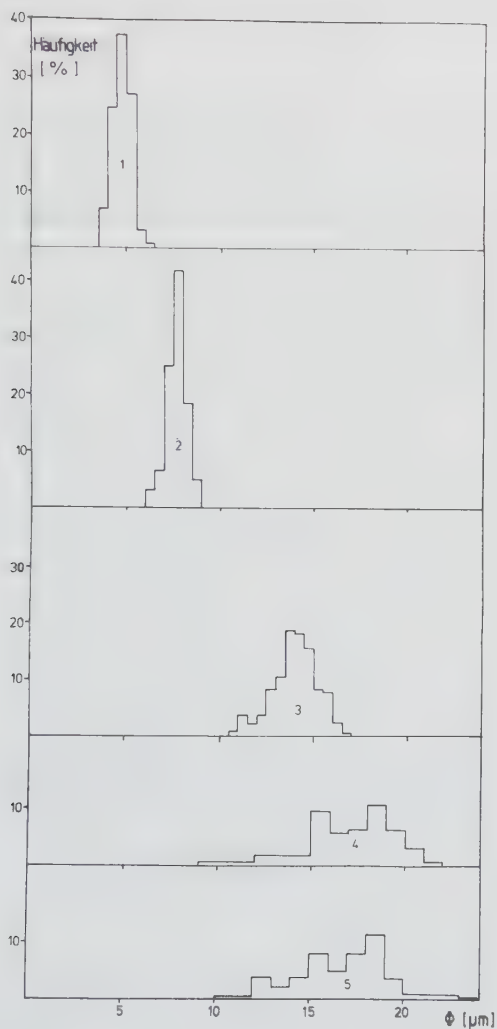


Abb. 2.17 : Histogramme der lateralen Kristalldurchmesser ϕ für die Homopolymerisation mit $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l $[\text{HClO}_4]$ als Katalysator. Die eingeschriebenen Zahlen sind die Probennummern der Serie NHP-II und stehen für verschiedene Polymerisationszeiten (1 - 5 : 19 min (erste Trübung), 27, 38, 59 und 91 min). Für jedes Histogramm wurden über 100 Kristalle mikroskopisch ausgemessen. Alle Histogramme wurden auf die gleiche Fläche normiert.

Beim schrittweisen Aufaddieren der Klassenhäufigkeiten erhält man die S-förmigen Kurven der kumulativen Verteilungsfunktion, sog. Charakteristika der Größenverteilung (s. Abb. 2.18). Aus ihnen kann man direkt den Bruchteil der Gesamtzahl von Individuen ablesen, die einen größeren bzw. kleineren Durchmesser haben als der angezeigte Wert.

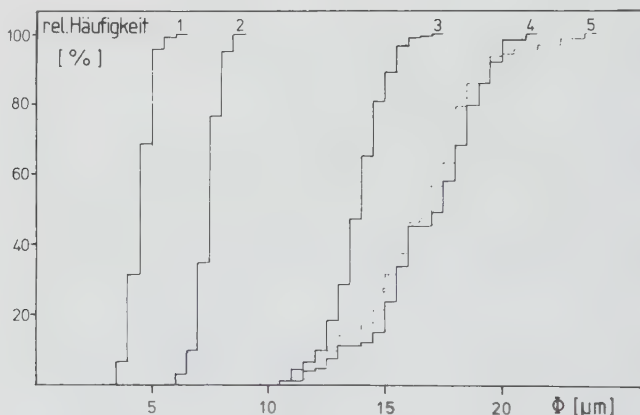


Abb. 2.18 : Kumulative Kristalldurchmesserverteilungen im Laufe der Polymerisation (NHP II, 1-5).

Für eine genauere Beschreibung der Kurven ist es zweckmäßig und hilfreich, die kumulative Darstellung in einem Wahrscheinlichkeitsnetz aufzutragen.

Beim Wahrscheinlichkeitsnetz ist die Ordinate als Summenprozentverteilung nach dem Gauß'schen Integral geteilt, und die Abszisse kann linear oder logarithmisch geteilt sein.

Bei dem in Ab. 2.18 verwendeten Wahrscheinlichkeitspapier ist die Abszisse linear geteilt, so daß eine darin eingetragene symmetrische Gauß-Verteilung als gerade Linie erscheint,

deren Steigung proportional der Varianz ⁺⁾ ist. Abweichungen von der Gauß-Verteilung würden sich durch Abweichungen von der Geraden andeuten.

Bei stark unsymmetrischen Kurven hat es sich als sinnvoll erwiesen, ein Wahrscheinlichkeitsnetz zu verwenden, in dem die Abszisse nicht mehr äquidistant, sondern logarithmisch aufgeteilt ist ⁴⁵⁾. In diesem Diagramm erhält man für die logarithmische Normalverteilung eine Gerade, während in dem linearen Wahrscheinlichkeitsnetz eine deutliche Abweichung von der Geraden zu höheren Werten auftreten würde.

Diese beiden Formen der Darstellung einer Häufigkeitsverteilung sind damit auch ein Test, welchem Verteilungsgesetz eine beobachtete Verteilung gehorcht. Aus dem Graphen kann der Mittelwert und die Standardabweichung leicht ermittelt werden (s. Abb. 2.19). Auf dem 50%-Niveau wird eine horizontale Linie gezogen und der Schnittpunkt mit der geraden Verteilungslinie auf die Abszisse projiziert. Der entsprechende ϕ -Wert stellt das arithmetische Mittel der Kristalldurchmesser dar. Projiziert man die Schnittpunkte der Linie mit den Horizontalen, die in Höhe der Standardabweichungen zu beiden Seiten des Mittelwertes errichtet werden, also bei 84 % und 16 %, auf die Abszisse, so stellen die jeweiligen Abstände der ϕ -Werte vom Mittelwert die Standardabweichung dar ⁴⁶⁾.

^{+) Die Varianz ist ein Maß für die Streuung einer Zufallsgröße um ihren Mittelwert (syn.: Dispersion). Sie ist definiert als Mittelwert der zum Quadrat erhobenen Abweichungen einer Größe von ihrem Zahlenmittel :}

$$m_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})^2 \quad 44)$$

m_2 : Varianz, "2. Moment" , f_i : Häufigkeit der Abweichung x_i
 N : Gesamtzahl der Individuen, $\bar{x}$: arithmetisches (=Zahlen-) Mittel

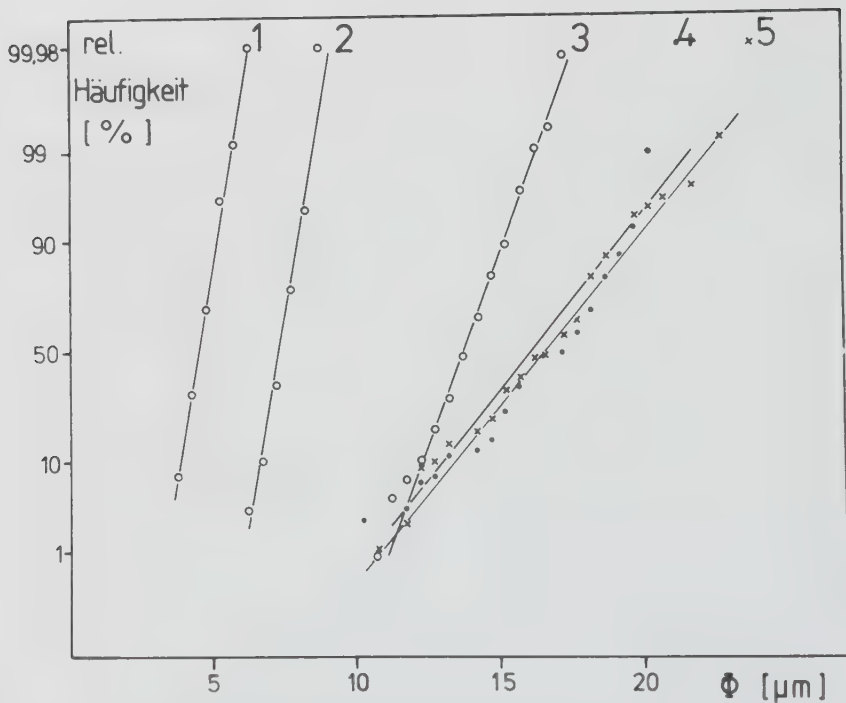


Abb. 2.19 : Graphische Darstellung der Durchmesserverteilungen auf dem Wahrscheinlichkeitsnetz mit linearer Abszisse. Die Zahlen beziehen sich auf die zunehmenden Polymerisationszeiten innerhalb der NHP-II-Serie.

Es ist überraschend, daß die experimentellen Verteilungskurven in beiden Auftragungen durch Geraden darstellbar sind. Dies ist ein Zeichen für eine enge Durchmesser-Verteilung, da bei kleinen Varianzen die logarithmische Normalverteilung in die Normalverteilung übergeht.

Tab. 2.5 zeigt eine Zusammenstellung einiger Parameter und Momente der Verteilungen. Der Berechnung lagen die Meßdaten von jeweils über 100 Kristallen zugrunde; sie wurden nach den unter a) bis c) aufgeführten Gleichungen durchgeführt.

$$\begin{array}{ll}
 \text{a) Zahlenmittel} & \bar{\phi}_n = \frac{\sum n_i \phi_i}{\sum n_i} \\
 \text{b) Gewichtsmittel} & \bar{\phi}_w = \frac{\sum n_i \phi_i^2}{\sum n_i \phi_i} \\
 \text{c) experimentelle Varianz} & \sigma^2 = \frac{\sum n_i (\phi_i - \bar{\phi}_n)^2}{\sum n_i}
 \end{array}$$

Tab. 2.5 : Rechnerisch aus den experimentell erhaltenen Daten ermittelte Parameter

Proben- bezeich- nung	Polymeri- sations- dauer (min)	Arithm.Mittel =Zahlenmittel $\bar{\phi}_n$ (μm)	Gew.- mittel $\bar{\phi}_w$ (μm)	"Uneinheit- lichkeit" der Vertei- lung $U = \frac{\bar{\phi}_w}{\bar{\phi}_n} - 1$	2. Moment Varianz σ^2 (μm^2)
NHP-II		a)	b)		c)
1	19	4,71	4,75	0,008	0,231
2	27	7,64	7,68	0,005	0,32
3	38	14,02	14,11	0,006	1,246
4	59	16,92	17,29	0,021	6,22
5	91	16,52	16,92	0,024	6,61

In den Abb. 2.20 und 2.21 ist die Änderung der Varianz in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz und dem mittleren Durchmesser aufgetragen.

Auffällig ist, daß die Verteilung in den ersten dreißig Minuten der Polymerisation sehr eng ist, mit einer Varianz von nur $0,3 \mu\text{m}^2$. Danach aber steigt die Varianz zwischen 30 und 60 Minuten drastisch an, bis sie bei $7 \mu\text{m}^2$ einen Sättigungswert zu erreichen scheint (s. Abb. 2.20). Ein Alterungsprozeß im Sinne einer Ostwald-Reifung, bei dem größere Partikel auf Kosten der kleineren wachsen, müßte sich in einem weiteren deutlichen Ansteigen der Varianz bemerkbar machen. Da das nicht der Fall ist, schließen wir, daß mit Perchlorsäure als Initiator eine Ostwald-Reifung nicht möglich ist, da der Initiator bereits deaktiviert ist. Dagegen wurde mit Bortrifluorid-Etherat in Nitrobenzol eine Ostwald-Reifung der Polyoxymethylenkristalle beobachtet ¹⁷⁾.

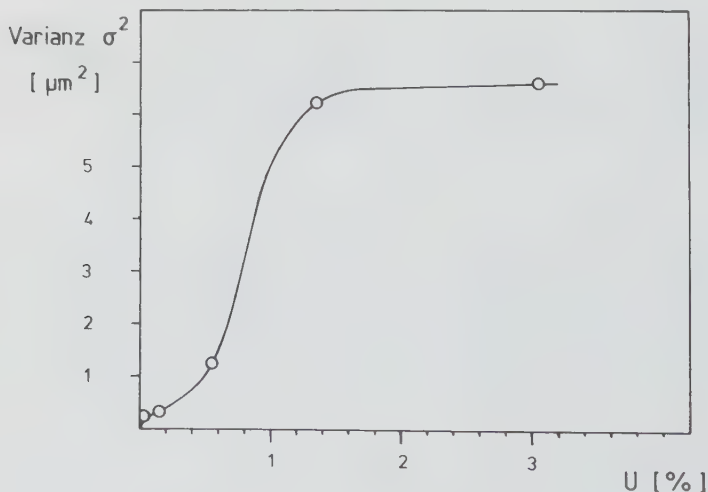


Abb. 2.20 : Abhängigkeit der Varianz der Kristalldurchmesser-
verteilung vom Polymerisationsumsatz.
Serie NHP II 1-5

Abb. 2.21 verdeutlicht jedoch, daß die Varianz in Abhängigkeit vom mittleren Durchmesser kein Plateau erreicht, sondern äußerst stark nach etwa 15 μm anwächst.

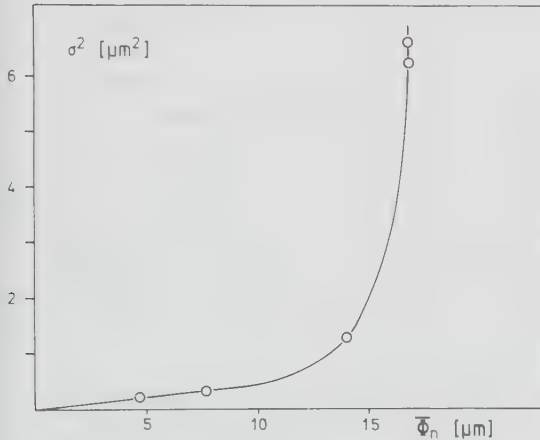


Abb. 2.21

Abhängigkeit der Varianz der Kristalldurchmesser-
verteilungen vom ent-
sprechenden Mittelwert

2.7.3 Vergleich der experimentellen Verteilungen mit Poisson-Verteilungen

Die im Anfangsbereich der Polymerisation vorliegende Verteilung mit außerordentlich geringer Streuung und die Tatsache, daß alle Kristalle zum selben Zeitpunkt zu wachsen anfangen, legen die Hypothese nahe, daß das Kristallwachstum dem Poisson'schen Gesetz gehorcht. Da bei sehr schmalen Verteilungen Poisson- und Gauß-Verteilung wenig unterschiedbar werden ⁴⁴⁾, stellt diese Annahme keinen Widerspruch dar zur gefundenen guten Approximation durch eine Gaußkurve (s. Abb. 2.19).

Eine Poisson'sche Verteilung ("Gesetz seltener Ereignisse") kommt immer dann vor, wenn die Zahl bestimmter Vorgänge sehr groß ist, dabei die Wahrscheinlichkeit des betrachteten Ereignisses klein, und der Mittelwert der Zahl des Eintreffens des betrachteten Ereignisses praktisch konstant bleibt. Falls diese Bedingungen erfüllt sind, ist die Wahrscheinlichkeitsdichte von k bei einem beliebigen

Parameter λ :

$$\text{Gl. 2.8} \quad p(k) = \frac{\lambda^k \cdot e^{-\lambda}}{k!}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

In der Polymeranalytik ist die Poisson-Verteilung eine bekannte Funktion. Sie liegt z. B. als Molekulargewichtsverteilung bei der anionischen Polymerisation vor, bei der alle Ketten gleichzeitig zu wachsen beginnen und die gleiche Wahrscheinlichkeit zur Addition von Monomeren haben ⁴⁷⁾. Die tatsächlich erfolgende Bindung des Monomeren an die wachsende Kette stellt dabei das seltene Ereignis dar gegenüber der Zahl der Zusammenstöße der beiden Reaktionspartner (Kettenende und Monomere), die nicht zur Bindung führen.

Die Poisson'sche Verteilung ist eine diskrete Verteilung. Zieht man daher als Modellvorstellung des lateralen Kristallwachstums das Poisson'sche Gesetz heran, so wird damit ausgedrückt, daß das Wachstum in diskreten Schritten erfolgt. In einem solchen Modell ist der mittlere Durchmesser $\bar{\phi}$ gleich der Anzahl k der Elementarschritte der Länge δ , wobei $k = 0, 1, 2$ usw.

$$\text{Gl. 2.9} \quad \phi = \delta \cdot k$$

Für die Poisson-Verteilung gilt aber, daß sowohl die Varianz s^2 als auch der Mittelwert $\bar{s}$ mit dem Parameter λ identisch sind.

$$s^2 = \delta^2 \cdot \lambda$$

$$\bar{s} = \delta \cdot \lambda$$

Daraus folgt

$$\text{Gl. 2.10} \quad \frac{s^2}{\bar{s}} = \frac{\delta^2 \cdot \lambda}{\delta \cdot \lambda} = \delta$$

Solange das Wachstum streng dem Poisson-Gesetz gehorcht, muß das Verhältnis $s^2/\bar{s}$ eine Konstante sein, deren Dimension der Schrittlänge δ des Elementarprozesses entspricht. Daher kann man δ abschätzen durch

$$\text{Gl. 2.11} \quad \delta \approx \frac{\sigma^2}{\bar{\phi}} \quad [\mu\text{m}]$$

σ^2 : Stichprobenvarianz von ϕ in $[\mu\text{m}^2]$
 $\bar{\phi}$: Mittelwert der experimentellen Verteilung in $[\mu\text{m}]$

Die so geschätzten δ -Werte sind in der Tabelle 2.6 zusammengestellt.

Tab. 2.6 : Größe der hypothetischen Elementarschritte, berechnet unter der Annahme einer Poisson-Statistik

NHP II	Dauer der Polymerisation [min]	δ [μm]
1	19	0,05
2	27	0,04
3	38	0,09
4	59	0,37
5	91	0,40

Die Schrittlänge eines elementaren Wachstumsschrittes liegt nach dieser Auswertung zu Anfang der Kristallisation zwischen 500 und 900 Å, steigt nach 60 Minuten aber auf das Zehnfache an.

Eine derartige Größe des Wachstumsschrittes übertrifft alle Erwartungen. Insofern der Wachstumsschritt aus dem Anlagern einiger Oligomere oder Monomere besteht, sollte der Wachstumsschritt bei etwa 5 Å liegen. Prinzipiell ist natürlich denkbar,

daß sich mehrere Oligomere zu einem Keim zusammengelagert haben. Eine Clusterdicke von mehr als 100 bis 200 Å lateral angelagerter Moleküle erscheint jedoch nicht sinnvoll. Damit kommt man zu dem Schluß, daß trotz der anscheinend sehr engen Verteilungen kein reiner Poisson-Mechanismus vorliegen kann.

Wir möchten darum unser Modell etwas modifizieren, um es mit der Statistik in Einklang zu bringen. Wir stellen uns dabei vor, daß die Anlieferung von Oligomeren und Monomeren nicht in jedem Moment mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt, sondern nur im Mittel. Hierbei gilt noch dasselbe $\phi(t)$ -Gesetz wie oben, aber die Poisson-Verteilung wird sich dabei mit einer Gauß-Statistik falten. Das Faltungsprodukt ist eine neue - erwartungsgemäß enge - Gauß-Verteilung, wie sie in unseren Experimenten vorliegt.

2.7.4 Modell des Lateralwachstums

Die Vorstellung, daß das laterale Wachstum nicht stetig, sondern diskret verläuft, stimmt mit der Modellvorstellung überein, wonach der Kristall lateral über eine Stufenversetzung wächst, deren Burgers-Vektor senkrecht auf der Stirnseite der Basislamelle steht, wie in Abb. 2.22 schematisch dargestellt. Die Größe dieser Versetzung (Betrag des Burgers-Vektors) findet sich dann als Kante der Kinke wieder, die die Austrittsstelle der Stufenversetzung am Kristallrand darstellt. Die Kinke ist wegen der erhöhten Wechselwirkungsmöglichkeit (Tertiärkeimbildung) der bevorzugte Ort der Addition von Monomeren und Oligomeren an das Makromolekül für das Lateralwachstum. Durch die Addition dieser Moleküle an eine wachsende Kette am Ort der Kinke erfährt sie eine Verschiebung entlang dem Kristallrand (s. Abb. 2.22). Diese Bewegung soll an den Ecken des Sechsecks nicht zum Stillstand kommen, d. h. die Kinke kann um den Kristall herumwandern und sich dabei fortwährend selbst reproduzieren.

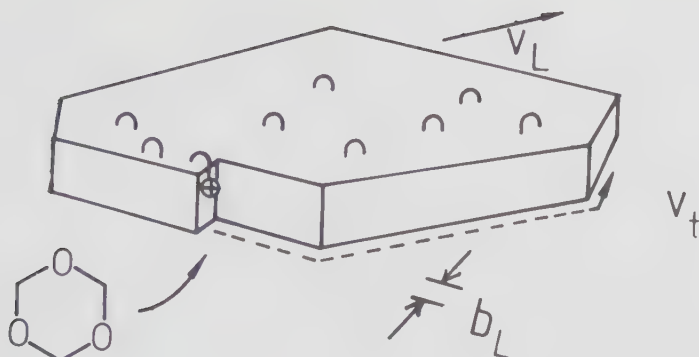


Abb. 2.22 : Schematische Darstellung des Lateralwachstums. Indem die Kinke durch fortwährende Addition von Monomeren und Oligomeren um den Kristall herumwandert, wächst der Kristall lateral in diskreten Schritten, v_L : Geschwindigkeit des Lateralwachstums, b_L : Betrag des Burgers-Vektors, v_t : Tangentialgeschwindigkeit.

Der Mechanismus der Addition von Monomeren an die wachsende Kette am Ort der Kinke kann unter Zuhilfenahme des Reaktionsmechanismus nach Penczek (s.Gl.1.9) verstanden werden, wie in Abb. 2.23 erläutert.

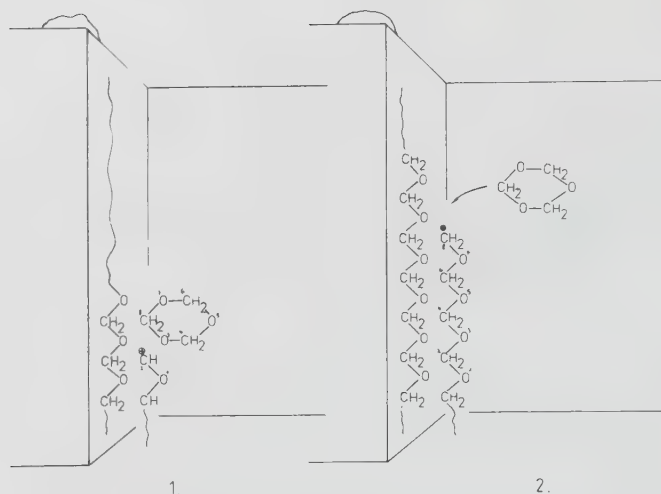


Abb. 2.23 : Polymerisationsmechanismus an der Phasengrenze.
1) Trioxan lagert sich über einen mesomeriestabilisierten Komplex an das kationische Kettenende an.

2) Dabei wird die koordinative Bindung des Carbenium-Ions entlang der räumlich benachbarten, schon fertigen POM-Kette verschoben.

Dieses Bild des Lateralwachstums kann mathematisch näherungsweise durch das Modell einer Spule behandelt werden, auf die ein Band aufgewickelt wird, das mit konstanter Geschwindigkeit angeliefert wird ("Tonbandmechanismus") (s. Abb. 2.24) ⁺).

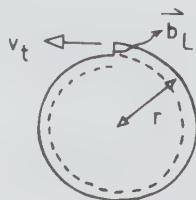


Abb. 2.24 : Darstellung des Kristallwachstums in lateraler Richtung mit dem Spulenmodell. b_L : Burgers-Vektor, v_t : Geschwindigkeit, mit der das Band aufgewickelt wird, r : Radius der Spule

⁺) Anmerkung: Obwohl in diesem Modell das Lateralwachstum in Form einer wachsenden Spirale beschrieben wird, ist der Ausdruck "Spiralwachstum" dem Dickenwachstum der Kristalle nach Frank ³⁸⁾ vorbehalten.

Ist r der Radius der Spule, b_1 die Dicke des Bandes und v_t die Geschwindigkeit, mit der das Band angeliefert wird (Tangentialgeschwindigkeit), so folgt

$$\text{Gl. 2.12} \quad r = \sqrt{\frac{b_1 \cdot v_t}{\pi}} \cdot \sqrt{t}$$

Für dieses Modell gilt also eine Proportionalität zwischen dem Kristalldurchmesser und der Wurzel aus der Zeit. Da das Kristallwachstum in lateraler Richtung nach diesem Mechanismus erst nach Ablauf der Induktionszeit t_i einsetzt, ist die Proportionalität zwischen Kristalldurchmesser und $t_p - t_i$ zu überprüfen. Die Ergebnisse für die Katalysatorkonzentration $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l sind in Abb. 2.25 zusammengestellt. Die Induktionszeit beträgt hier 19 min. Die Auftragung läßt erkennen, daß bis zu einer Polymerisationszeit von 60 min offenbar ein linearer Zusammenhang tatsächlich existiert, und daß in diesem Bereich das Lateralwachstum durch das Modell der mit konstanter Bahngeschwindigkeit umlaufenden Kinke beschrieben werden kann.

Aus der graphischen Auftragung erhält man die Beziehung:

$$\text{Gl. 2.13} \quad \phi = 2,8 \cdot \sqrt{t_p - t_i} \quad , \text{ wobei } \phi \text{ in } \mu\text{m} \text{ und } t \text{ in sec}$$

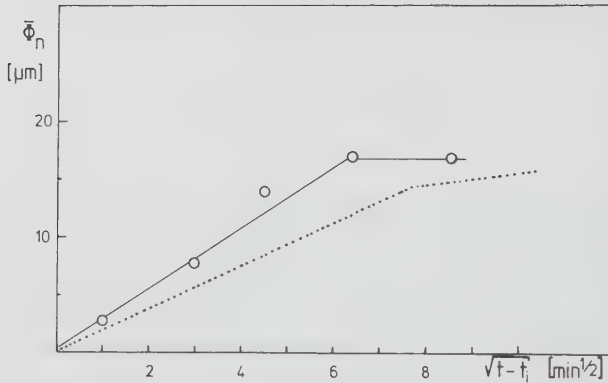


Abb. 2.25 : Arithmetisches Mittel der Kristalldurchmesser in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Polymerisationszeit, HClO_4 : $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Die gepunktete Kurve wurde aus den Daten der Ref. 18 mit $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l HClO_4 ermittelt.

Ab 60 Minuten Polymerisationszeit wird allerdings kein weiteres Anwachsen des Mittelwertes der Kristalldurchmesser beobachtet. Dies ist auf das Erreichen eines Sättigungswertes des Lateralwachstums zurückzuführen. Dieser Sättigungswert fällt mit dem Erreichen des maximalen Umsatzes bei dieser Katalysatorkonzentration zusammen (vgl. Abb.2.1).

2.7.5 Diskussion des Modells anhand der statistischen Untersuchungen

Das Modell einer mit konstanter Bandgeschwindigkeit aufgewickelten Spule führt zu einem $\sqrt{t}$ -Gesetz für $\phi(t)$, das für die ersten 60 Minuten der Polymerisation tatsächlich beobachtet wird.

Darüber hinaus ist mit diesem Wachstumsmechanismus zu erwarten, daß Poisson'sche Durchmesser-Verteilungen vorliegen (s.Kap.2.7.3).

Dem widersprechen aber die statistischen Ergebnisse:

- 1) Kinken, die unter der Annahme der Poisson-Statistik berechnet wurden, müssten mit 400 bis 4000 Å mikroskopisch sichtbar sein. Sie werden nicht beobachtet.
- 2) Der hypothetische, laterale Wachstumsschritt steigt überproportional an. Die nichtlineare Zunahme der Schichtdicke des sich aufwickelnden Bandes erscheint nicht sinnvoll.

Das Spulenmodell läßt sich jedoch etwas modifizieren, um es mit der Statistik in Einklang zu bringen. Stellt man sich dabei vor, daß die Anlieferung von Oligomeren und Monomeren nicht in jedem Momemt mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt, sondern nur im Mittel, so gilt noch dasselbe $\phi(t)$ -Gesetz wie oben, aber die Poisson-Verteilung wird sich dabei mit einer Gauß-Verteilung statistisch falten. Das Faltungsprodukt ist eine neue - erwartungsgemäß enge - Gauß-Verteilung, wie sie in unseren Experimenten vorliegt.

Bei dem modifizierten Spulenmodell sei von einem Band (s. Abb. 2.26) ausgegangen, auf dem jetzt die Kristallbausteine nicht mehr in gleichen Abständen aufgereiht sind, sondern auf dem die Abstände zwischen den einzelnen Monomeren und Oligomeren um einen bestimmten Mittelwert herum schwanken können.

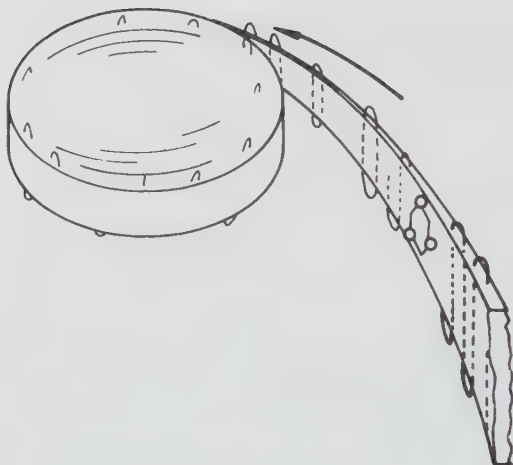


Abb. 2.26: Modifiziertes Spulenmodell zur Beschreibung der Statistik des lateralen Wachstums. Die Kristallbausteine - Monomere und Oligomere - haben auf dem mit konstanter Bahngeschwindigkeit angelieferten Band unterschiedliche Abstände, die um einen Mittelwert herum schwanken.

Diese Schwankungen mögen z. B. durch einen einfachen Diffusionsprozeß beschreibbar sein.

Im Mittel werden dabei noch immer die gleiche Anzahl Kristallbausteine pro Zeit angeliefert, auch das $\sqrt{t}$ -Gesetz bleibt erhalten.

Die ursprüngliche Poisson-Verteilung wird dabei mit einer Gauß-Verteilung der Diffusion statistisch gefaltet, gemäß Gleichung 2.14 :

$$p(\phi) = N_1 e^{-\frac{(\phi - \bar{\phi})^2}{2k\delta^2}} * N_2 e^{-\frac{(\phi - \bar{\phi})^2}{4Dt}}$$

Gl. 2.14

$$= N_3 e^{-\frac{(\phi - \bar{\phi})^2}{2(k\delta^2 + 2Dt)}}$$

In dieser Gleichung sind N_1 , N_2 und N_3 Normierungsfaktoren, deren exakte Kenntnis für die Betrachtung der Varianzen nicht notwendig ist, D ist der Diffusionskoeffizient für die betrachteten Kristallbausteine. Die - hypothetische - Poisson-Verteilung ist hier durch eine Gauß-Verteilung approximiert, deren Varianz durch $k\delta^2$ gegeben ist. Bei der Faltung zweier Gauß-Verteilungen addieren sich die Nenner der Exponenten (Faltungssatz). Die Gesamtvarianz setzt sich hierbei additiv aus den beiden Gliedern $k\delta^2$ und $2Dt$ zusammen. Da $\phi = k\delta$, folgt $k\delta^2 = \phi\delta$.

Mit den gemessenen Werten für ϕ (Mittelwerte $\bar{\phi}$) und vernünftigen Annahmen für δ [$\text{\AA}$] und D [$\text{\AA}^2\text{sec}^{-1}$] müßte sich der Beitrag der Diffusion zur Verbreiterung abschätzen lassen. Tab. 2.7 zeigt die auf diese Weise berechneten Varianzen, zusammen mit den Werten für die Quotienten aus Gesamtvarianz durch Mittelwert der Durchmesser.

(1) Probenbe- zeichnung NHP II	(2) $t_p - t_i$ [sec]	(3) $\bar{\phi}$ $\times 10^4 [\text{\AA}]$	(4) s^2 Poiss. $\times 10^5 [\text{\AA}^2]$	(5) s^2 Diff. $\times 10^{11} [\text{\AA}^2]$	(6) σ^2 $\times 10^7 [\text{\AA}^2]$	(7) $\frac{s^2 \text{ Poiss.} + s^2 \text{ Diff.}}{\bar{\phi}}$ $\times 10^6 [\text{\AA}]$	(8) $\frac{\sigma^2}{\bar{\phi}} = \delta$ $\times 10^2 [\text{\AA}]$
1	60	4,71	2,355	1,2	2,31	2,55	5
2	540	7,64	3,82	10,8	3,2	14,1	4
3	1200	14,02	7,01	24,0	12,46	17,1	9
4	2460	16,92	8,46	49,2	62,2	29,1	37
5	4380	16,52	8,26	87,6	66,1	53,0	40

Tab. 2.7 : Berechnung der Varianzen der Poisson-Verteilung (4) unter der Annahme, daß der diskrete Wachstumsschritt δ gleich $5 \text{\AA}$ ist; der Varianzen der Gauß-Verteilung (5) mit der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient D gleich $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ist und Vergleich mit den experimentell beobachteten Varianzen (6) der Kristalldurchmesser-Verteilungen. Bildung des Quotienten (7) aus der Summe dieser beiden Varianzen dividiert durch den Mittelwert der Kristalldurchmesser. Vergleich von (7) mit den aus der Messung bestimmten Werten für δ (8).

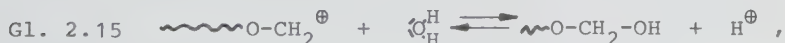
Aus dem Vergleich der experimentellen und berechneten Daten in Tab. 2.7 wird deutlich, daß die experimentell bestimmte Varianz der Kristalldurchmesser um den Faktor 100 größer ist als die Varianz der Poisson-Verteilung, die unter der Annahme berechnet wurde, daß sich alle "Oligomeren-Bänder" mit gleichbleibender Schichtdicke von 5 Å und mit gleicher Tangentialgeschwindigkeit aufspulen.

Andererseits ist der Beitrag einer Gauß-Verteilung, die unter der plausiblen Annahme berechnet wurde, daß der Diffusionskoeffizient etwa bei $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁴⁸⁾ liegt, um vier Größenordnungen zu groß. Vergleicht man die Quotienten aus berechneter Gesamtvarianz durch Mittelwert in Spalte (7) mit den Schätzwerten für den hypothetischen diskreten Wachstumschritt (8), so ergibt sich ebenfalls eine Diskrepanz von vier Zehnerpotenzen.

Das bedeutet, daß der Diffusionsprozeß offensichtlich keinen sehr großen Einfluß haben kann, und eine Diffusionskontrolle des Lateralwachstums scheidet demnach gänzlich aus.

Die Verbreiterung der experimentellen Größenverteilung um den Faktor 100 gegenüber einem Poisson-Mechanismus muß damit andere Gründe haben. Eine Möglichkeit wäre die Reaktion mit Wasser. Ein totaler Ausschluß von Wasser ist experimentell nicht durchführbar, und wie in Kap. 2.8.1 dargelegt wird, besteht Grund zu der Annahme, daß die im Reaktionsgefäß verbleibenden Spuren von Feuchtigkeit gegenüber dem geringen Initiatoreinsatz mengenmäßig im Überschuß vorhanden sind.

Der Angriff eines Wassermoleküls auf das aktive Carbenium-Ion ist aber reversibel:



so daß das aktive Kettenende (z.B. in Abb. 2.22) eine Zeitlang blockiert ist, bis die Rückreaktion erfolgt. Überträgt man

diese Vorstellung auf das Bild der Spule ("Tonbandmechanismus"), so wird auch jetzt noch das Band mit einer im Mittel konstanten Geschwindigkeit aufgewickelt, aber nicht mehr kontinuierlich, sondern ruckweise. Dieser Prozeß führt zu einer statistischen Schwankung, die ein reines Poisson-Wachstum verhindert.

Zusammenfassung der Diskussion des Lateralwachstums

Die Modellvorstellung des "Tonbandmechanismus" müßte bei einem gleichzeitigen Start des Aufspulens der "Oligomeren-Bänder" auf die Kristallkeime zu einer Poisson-Verteilung der lateralen Durchmesser führen.

Die experimentelle Verteilung der Durchmesser hat jedoch eine um den Faktor 100 größere Varianz als die theoretisch erwartete Poisson-Verteilung.

Die Verteilungskurven können darum verstanden werden als Faltungsprodukt einer Poisson-Statistik mit einer Gauß-Statistik. Es war darum nach einem Prozeß zu suchen, der zu Schwankungen im Wachstumsmechanismus führt.

Modellberechnungen aufgrund der Annahme, daß das Wachstum diffusionskontrolliert sei, führen zu einer wesentlich breiteren Verteilung, woraus geschlossen werden kann, daß die Diffusion hier keine Rolle spielt.

Aufgrund der Ergebnisse, die in Kap. 2.8.1 mitgeteilt sind, liegt die Erklärung nahe, daß die reversible Reaktion mit Wasser statistische Schwankungen des Lateralwachstums verursacht. Dieser Prozeß führt zu einer Verbreiterung der theoretisch zu erwartenden Poisson-Verteilung der lateralen Kristalldurchmesser.

2.8 Das Dickenwachstum der Kristalle

2.8.1 Vorbemerkung zur Aktivität des Katalysators

Die experimentelle Verfolgung der zeitlichen Änderung der Kristallgrößenverteilung (s.Kap.2.7) und die Beobachtung ¹⁸⁾, daß nach der ersten Trübung die von der kristallinen Phase abgetrennte Mutterphase nicht mehr genügend Katalysator enthält, um weitere Primärkeime zu initiieren, läßt folgende Beschreibung der Wirkungsweise der Perchlorsäure als Katalysator zu:

Wenn sich die erforderliche Oligomeren-Übersättigung aufgebaut hat, verläuft die Primärkeimbildung spontan und in einem sehr eng begrenzten Zeitraum.

Sehr rasch nach Bildung der festen Phase stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem noch in Lösung befindlichen und dem auf der Kristalloberfläche adsorbierten Katalysator ein. Das führt dazu, daß der Mutterphase so viel Katalysator entzogen wird, daß die verbleibende Katalysatormenge nicht mehr ausreicht, um die für die Primärkeimbildung erforderliche Übersättigung an Oligomeren aufrecht zu erhalten.

Allerdings stellt sich bei einer großzügigen Abschätzung der Kristalloberfläche pro Liter Suspension heraus, daß auf Kristallkeimen mit einem Durchmesser von $200 \text{ \AA}$ nur eine um mindestens 6 Größenordnungen geringere Menge des Katalysators adsorbiert werden kann, als der Ausgangskonzentration entspricht.

In Tab. 2.8 sind die Werte zusammengestellt, die für eine maximale Belegung von Kristallen mit $200 \text{ \AA}$ und $200\,000 \text{ \AA}$ Durchmesser geschätzt wurden. Dieser Berechnung lagen folgende Annahmen zugrunde:

1. Der Katalysator wird nur auf den Flächen adsorbiert, die senkrecht zur Kettenrichtung liegen. Die maximal belegbare Fläche eines Kristalls reduziert sich dadurch auf zwei

Flächen eines regelmäßigen Sechsecks (Projektionen der Bipyramide auf Grundfläche): $F_{Kr} = \sqrt{3} \cdot \phi^2$

2. Jeder "Elementarbazirk" von $17,15 \text{ \AA}^2$ wird mit einem Katalysatormolekül belegt (001-Fläche der Elementarzelle).
3. Für die Zahl der Kristalle pro Liter gilt das empirisch gefundene Gesetz (s.Kap.2.4) :

$$\text{Gl. 2.5} \quad N_K = 1,4 \cdot 10^{13} [\text{HClO}_4]_0 \quad +)$$

Aus diesen Annahmen folgt :

$$[\text{HClO}_4]_{\text{max}} = \frac{\sqrt{3} \cdot \phi^2 \cdot N_K}{17,15 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

Tab. 2.8 : Maximalwerte für die Oberflächenbelegung mit HClO_4 Mol/l (Suspension)

$\phi [\text{\AA}]$	$[\text{HClO}_4]_0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right]$
	davon adsorbiert, maximal :				
200	$9,4 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$9,4 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$
200.000	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$

Da andererseits bei Erniedrigung der Ausgangskonzentration um eine Größenordnung noch Primärkeimbildung beobachtet wird, ist es nicht ohne weiteres einsichtig, wieso der Entzug von 10^{-12} Mol/l die weitere Primärkeimbildung inhibiert. Es ist daher die Annahme notwendig, daß eine Konkurrenzreaktion existiert, in der ein großer Teil des Katalysators - bereits in der Mutterphase - desaktiviert wird. Der Grund für eine weitgehende

+) Anmerkung: Bestimmt man die Keimzahl nicht durch Auszählen eines definierten Volumenanteils der Suspension, sondern indem man das Gesamtvolumen des Polymerisates durch einen angenommenen Wert für das Volumen eines Kristalls dividiert, kommt man zwar zu Keimzahlen, die um zwei Zehnerpotenzen höher liegen 18), die aber an der folgenden Überlegung nichts grundsätzlich ändern.

Desaktivierung des Katalysators liegt nicht fern. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Perchlorsäure mit Wasser reagiert, das selbst bei unseren Versuchsbedingungen nie ganz auszuschließen ist. Untersuchungen über den Wassergehalt bei der kationischen Polymerisation von 1,3-Dioxolan ²²⁾ kommen zu dem Ergebnis, daß nach sorgfältiger Trocknung aller Reagenzien und Glasgeräte noch $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l im Reaktionsansatz vorliegen.

Diese Feuchtigkeitsmenge stellt gegenüber den noch geringeren Katalysatoreinsätzen einen Überschuß dar. Da Perchlorsäure mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist und mehrere definierte, durch ihren Siedepunkt eindeutig charakterisierbare Hydrate bildet ⁴⁹⁾ steht Wasser in Konkurrenz mit dem wachsenden Polymeren um den Katalysator:



Die Gleichgewichtskonstante ist gegeben durch

$$\text{Gl. 2.17} \quad K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{und daraus folgt}$$

$$\text{Gl. 2.18} \quad [\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot K}$$

Da Wasser im Überschuß vorhanden ist, gilt unter denselben Reaktionsbedingungen innerhalb einer Serie $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, und die Konstanten lassen sich in dieser Form zusammenfassen:

$$[\text{H}_2\text{O}] \cdot K = 1/K'$$

und daher

$$\text{Gl. 2.19} \quad [\text{HA}] = K' \cdot [\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}]$$

Hierbei ist $[\text{HA}]$ die Gesamtmenge des in Lösung und auf der Kristalloberfläche befindlichen, aktiven Katalysators.

Bezeichnen wird den Bruchteil des aktiven Katalysators mit α und den Bruchteil des inaktivierten Katalysators mit $1-\alpha$, so wird K'

$$K' = \frac{C_o \cdot \alpha}{C_o (1-\alpha)}$$

für $\alpha \ll 1$ folgt

$$K' = \alpha$$

Die Gleichgewichtskonstante ist empfindlich abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Perchlorsäure in einem anderen Lösungsmittel eine andere Aktivität zeigt.

Die Erwartung wird durch Polymerisationsexperimente in Nitrobenzol ¹⁸⁾ bestätigt. Nitrobenzol hat eine um den Faktor 3 größere Dielektrizitätskonstante als Dichlormethan. Die Polymerisation in Nitrobenzol verläuft wesentlich rascher und es genügen geringere Katalysatormengen (10^{-6} Mol/l) zur Initiierung. Eine in Zusammenhang mit dem vertikalen Wachstum der Kristalle wesentliche Beobachtung ist darüber hinaus, daß die Stufenabstände der Wachstumsspiralen in Nitrobenzol um etwa eine Größenordnung kleiner sind als in Dichlormethan.

Der Zusammenhang von Katalysoraktivität und Stufenabstand wird im Kap. 2.8.2 dargestellt.

2.8.2 Diskussion der Wirkungsweise des Katalysators beim vertikalen Wachstum

Die bei der Homopolymerisation des Trioxans zu beobachtenden regelmäßigen Wachstumsspiralen stellen ein interessantes Beispiel für die Theorie des Kristallwachstums nach Burton, Cabrera und Frank ^{38, 50)} dar. Die BCF-Theorie erklärt das Kristallwachstum bei niedrigen Übersättigungen als Folge von Schraubenversetzungen, die als permanente Flächenkeime wirken.

Um im Sinne dieser Theorie eine quantitative Behandlung von experimentellen Ergebnissen durchführen zu können, sind einwandfreie experimentelle Daten notwendig, die im allgemeinen nur sehr schwer zu erhalten sind. Mit dem System $\text{TO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HClO}_4$ war eine sorgfältige elektronenmikroskopische Untersuchung der wachsenden Flächen möglich.

Rodriguez ¹⁸⁾ konnte zeigen, daß bei der Trioxan-Polymerisation die mittlere Stufenbreite mit steigender Katalysatorkonzentration stark abnimmt. Die gemessenen Stufenabstände lassen sich in Abhängigkeit von der eingesetzten Perchlorsäurekonzentration graphisch in Form einer Hyperbel darstellen. Die Meßwerte konnten in dieser Arbeit bestätigt werden; sie folgen der Beziehung

$$\text{Gl. 2.20} \quad d = 320 + \frac{0,032}{[\text{HClO}_4]_{10}} \quad , \quad d : \text{Stufenabstand [\AA]}$$

Nach Frank ³⁸⁾ enthalten reale Kristalle Versetzungen, von denen einige in der Oberfläche enden. Wenn der Burgersvektor einer Schraubenversetzung eine Komponente hat, die senkrecht auf der Kristalloberfläche steht, verläuft vom Austrittspunkt dieser Versetzung bis zur Kristallkante oder bis zu einem anderen Versetzungspunkt eine Stufe, deren Höhe h dem Betrag der Vektorkomponente entspricht. Infolge der Anlagerung von Kristallbausteinen an die Stufe verschiebt sich die Stufe parallel zu sich. Da sie jedoch an einem Ende im Austrittspunkt der Versetzung verankert ist, beginnt sich die Stufe um den Austrittspunkt herumzuwinden, bis sie schließlich die stationäre Form einer Spirale erreicht, die mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω um ihr Zentrum "rotiert". Die Geschwindigkeit R für das vertikale Wachstum des Kristalls ist durch die Anzahl der Umdrehungen pro Sekunde und durch die Stufenhöhe gegeben : $R = h \cdot \omega / 2\pi$. Nach Burton, Cabrera und Frank ⁵⁰⁾ kann eine Wachstums-spirale in erster Näherung mit einer Archimedischen Spirale beschrieben werden, in der die Abstände der Windungen

(Stufenabstände d) konstant sind und für die gilt ⁵¹) :

$$\text{Gl. 2.21} \quad d = 19 r_c$$

r_c ist hier der kritische Krümmungsradius im Zentrum der Spirale, eine stärkere Anfangskrümmung der Stufe ist nicht mehr stabil. Da die von uns gemessenen Stufenabstände je nach Katalysatorkonzentration zwischen 320 und 3500 Å liegen, beträgt der kritische Krümmungsradius der POM-Wachstumsspirale demnach 17 bis 180 Å, abhängig von der jeweiligen Katalysatorkonzentration. Andererseits ergibt sich für r_c aus der Thomson-Gibbs'schen Gleichung ein Zusammenhang mit der Übersättigung an Monomerem:

$$\text{Gl. 2.22} \quad r_c = \frac{a \phi}{2kT \ln \alpha}, \text{ wobei}$$

a Abstand benachbarter Gitterplätze

ϕ Wechselwirkungsenergie benachbarter Kristallbausteine

α Sättigungsverhältnis, $= c/c_s$

c Konzentration der (übersättigten) Lösung

c_s Sättigungskonzentration

σ Übersättigung, $\sigma = \alpha - 1$

Dieser Zusammenhang ist für die Beschreibung der Kristallwachstumskinetik bei der Trioxan-Polymerisation nicht unmittelbar nutzbar. Denn die Übersättigung bedeutet hier diejenige Monomer-Konzentration, die für das Kristallwachstum tatsächlich verfügbar ist. Da nur dasjenige Monomere in den Kristall eingebaut wird, das bei seiner Oberflächendiffusion auf ein Katalysatormolekül trifft, steuert der Katalysator die tatsächlich vorliegende Übersättigung.

Mit Gl. 2.22 ist allerdings eine grobe Abschätzung der aktuellen Übersättigungen möglich, wenn man die gemessenen Stufenabstände zugrundelegt. Tab. 2.9 zeigt Werte für die aktuelle TO-Konzentration, die unter folgenden Annahmen berechnet wurden:

$$a = 5 \text{ Å}, \quad \frac{\phi}{kT} = 3$$

Tab. 2.9 : Aktuelle Trioxankonzentrationen, die bei den angegebenen Katalysatorkonzentrationen vorliegen. (Bestimmt aus den Stufenabständen nach Gl.2.21 und 2.22).

$[\text{HClO}_4]_0$ [Mol/l]	10^{-5}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
d [Å]	3600	1600	1100	800	500	330
σ [%]	4	9,3	13,8	19,4	33	54

Die Übersättigungswerte liegen in dem Bereich, für den das Wachstum über Schraubenversetzungen postuliert wurde⁵²).

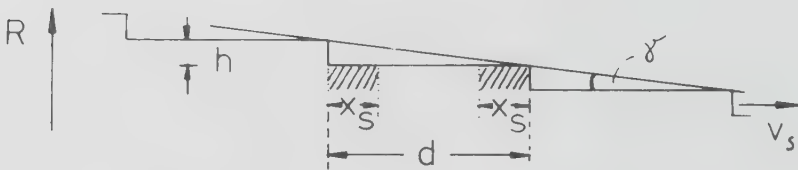
Die Wachstumsstufen enthalten aufgrund thermischer Fluktuationen eine große Konzentration an "positiven" und "negativen" Knicken ("Frenkel-Kinken"), so daß die Stufen ein unregelmäßiges Profil aufweisen. Dadurch sind viele Wachstumsstellen vorhanden. Ein auf der Kristalloberfläche adsorbiertes Monomer wird in der Regel über die Oberfläche diffundieren, bevor es eine Stufe oder eine Frenkel-Kinke erreicht und leicht in das Gitter eingebaut werden kann. Der mittlere Diffusionsweg x_S der Kristallbausteine ist gegeben als

$$\text{Gl. 2.23} \quad x_S = \underline{a} \exp(3/2kT) \quad (50)$$

Abschätzungen für dichtgepackte Flächen einfacher Gitter geben für x_S Werte von $10^2 \underline{a}$ bis $10^3 \underline{a}$ (50, 53).

Zur Erläuterung der Kristallparameter s. Abb. 2.27

Abb. 2.27 : Kristallparameter, die für das vertikale Kristallwachstum von Bedeutung sind



- γ Basiswinkel der Wachstumsstufe
- R Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche in vertikaler Richtung
- v_s Fortschrittsgeschwindigkeit der Stufen
- h Stufenhöhe, entspricht der vertikalen Komponente des Burgersvektors
- d Stufenabstand
- x_s mittlerer Diffusionsweg

Jedes Molekül, das auf einer Terrasse in einem Abstand zur Stufe von weniger als x_s adsorbiert wird, hat eine große Chance, die Stufe zu erreichen und in einer Kinke eingebaut zu werden. Nähert sich deshalb der mittlere Abstand d der Stufen dem Wert $2x_s$, werden alle auf der Terrasse ankommenden Moleküle am Wachstum teilnehmen. Die Stufen können sich darum nicht näher kommen als bis zum Abstand $2x_s$. Aus unseren Experimenten geht hervor, daß bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration ein minimaler Grenzwert von $d = 320 \text{ \AA}$ nicht unterschritten werden kann ¹⁾. Insofern dieser Grenzwert der Bedingung $d_{\min} = 2x_s$ entspricht, folgt für den mittleren Diffusionsweg der Monomeren $x_s = 160 \text{ \AA}$.

Wir gehen hier von der Vorstellung aus, daß die aktuelle Übersättigung an monomerem Trioxan durch die Katalysatorkonzentration in der Weise gesteuert wird, daß bei erhöhtem Katalysatoreinsatz die aktuelle Übersättigung ansteigt, entsprechend Tab. 2.9. Auf dieser Basis läßt sich die Trioxan-

¹⁾ Über den theoretischen Zusammenhang von Stufenabstand und Katalysatorkonzentration s.Kap.2.8.3

Polymerisation mit den Wachstumsbedingungen für niedermolekulare Kristalle beschreiben und es läßt sich verstehen, warum bei erhöhter Katalysatorkonzentration Dendriten und instabile Wachstumsformen bei POM-Kristallen beobachtet werden. Wird nämlich eine charakteristische Übersättigung σ^* überschritten, beteiligt sich nach der obigen Bedingung jedes adsorbierte Monomer am Wachstum. Das Wachstum verläuft dann proportional zur Häufigkeit der adsorbierten Moleküle und damit zur Übersättigung.

Ist also die Übersättigung σ kleiner als σ^* , dominiert das Wachstum nach dem BCF-Mechanismus. In diesem Bereich ist das Wachstum durch Schraubenversetzungen kontrolliert, und die wachsende Fläche hat die Form einer flachen Pyramide. In der Übersättigungsregion $\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ ist das Wachstum durch Ausbildung von zweidimensionalen Oberflächenkeimen (2D-Nukleierung) kontrolliert. Da die lokale Übersättigung entlang einer ebenen Kristalloberfläche in der Mitte am niedrigsten ist und an den Ecken und Kanten des Kristalls höher ("Berg-Effekt")⁴²⁾, wird dabei die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von trichterförmigen und dendritischen Kristallen hoch.

Oberhalb einer kritischen Übersättigung σ^{**} ist schließlich kein stabiles Kristallwachstum mehr möglich. In diesen Bereich lassen sich die POM-Kristalle einordnen, die bei einer Perchlorsäurekonzentration von $1,6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l zu beobachten sind (s. Abb. 3.3). Die Kristalle haben infolge einer Wachstums-"Katastrophe" eine vielfach verzwilligte Oberfläche. Zur Verdeutlichung der Konsequenz einer Variation von σ auf dynamische und statische Eigenschaften der Kristalloberflächen ist in Abb. 2.28 eine schematische Auftragung der Wachstumsgeschwindigkeit R gegen die Übersättigung σ ("R- σ -plot") gezeigt.

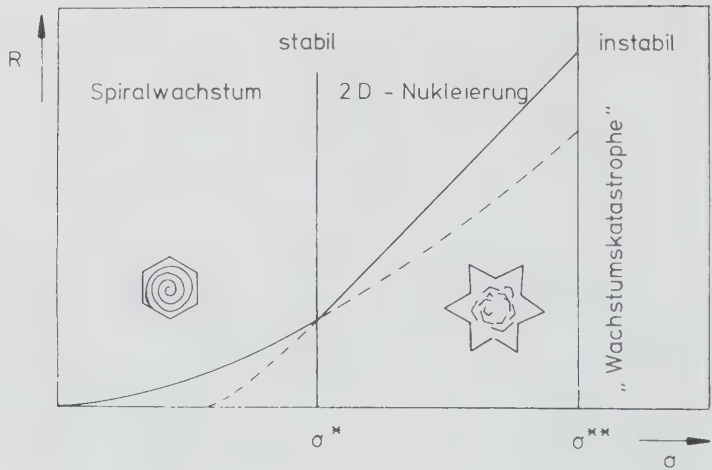


Abb. 2.28 : Schematisches Stabilitätsdiagramm für die Wachstumsgeschwindigkeit R und Übersättigung σ . Folgt das Kristallwachstum dem BCF-Mechanismus, so liegt ihm ein parabolisches Gesetz zugrunde; folgt es einem Wachstum mit 2D-Nukleierung nach Kossel-Stransky^{54,55}, so liegt ihm ein weitgehend lineares Gesetz zugrunde. Beide Kurven schneiden sich in einem Punkt. Unterhalb von σ^* liegen deshalb pyramidale Kristalle vor, Bei σ^* geht das quadratische in das lineare Gesetz über, und es werden trichterförmige und dendritische Kristalle gebildet. Oberhalb σ^{**} ist kein stabiles Wachstum möglich.

Die Übergänge zwischen den verschiedenen Wachstumsregionen sind beim realen Wachstum kontinuierlich. Bei der TO-Polymerisation bilden sich erst mit $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Katalysator eindeutig Dendrite, aber mit geringeren Konzentrationen beobachtet man schon Kraterbildung. Aus Tab. 2.9 lassen sich aus der Änderung der Kristallform folgende Anhaltswerte für σ^* und σ^{**} angeben:

σ^*	$\approx$	50 %
σ^{**}	$\approx$	150 %

Die Vorstellung von der Wirkungsweise des Katalysators als "Steuerventil" für die aktuelle Monomerübersättigung soll im folgenden Blockschema erläutert werden (Abb. 2.29).

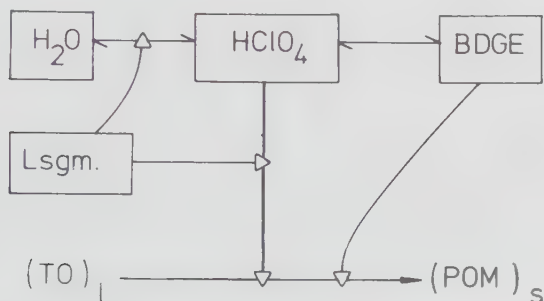


Abb. 2.29 : Blockdiagramm zur Wirkungsweise des Katalysators für die Homopolymerisation und die Polymerisation in Gegenwart eines Vernetzers (s.Kap.3).

Mit diesem Diagramm sollen verschiedene, bereits diskutierte Einflüsse auf die Katalysatoraktivität noch einmal zusammengefaßt werden:

Es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen dem vorgegebenen Katalysator und geringen Feuchtigkeitsspuren, durch die ein großer Anteil des Katalysators komplexiert wird. Dieses Gleichgewicht kann durch die Wahl des Lösungsmittels verschoben werden. Die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst auch die Solvation des Gegenions und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Schließlich können Fremdstoffen wie z. B. BDGE (s.Kap.3) die Perchlorsäure komplexieren oder als chemisorbierte "Verunreinigung" das weitere Wachstum vergiften.

Mit den obigen Überlegungen wird verständlich, warum bei besonders rigorosen Trocknungsbedingungen der Reaktionsgefäße die POM-Kristalle eher zur Dendritenbildungen neigen,

und warum bei geringen Wasserzusätzen (s.Kap.2.6.2) sehr regelmäßige hexagonale Kristalle erhalten werden: Im ersten Fall wird die Aktivität des Katalysators entsprechend Gl. 2.18 erhöht. Eine erhöhte Katalysatoraktivität macht aber nach Tab. 2.9 einen größeren Anteil der Trioxan-Ausgangskonzentration verfügbar für die Reaktion an der Phasengrenze. Dadurch steigt die aktuelle Monomer-Übersättigung an, und das Wachstumsverhalten rutscht in Richtung auf eine Region (s.Abb.2.28), in der die 2D-Nukleierung dominiert. Für den letzteren Fall gilt das Umgekehrte.

Theoretische Berechnungen ⁵⁶⁾ über das Kristallwachstum in Gegenwart von hemmenden Verunreinigungen postulieren, daß der Wachstumsmechanismus in Richtung auf erhöhte Stabilität im $R(\sigma)$ -Plot verschoben wird.

2.8.3 Zusammenhang zwischen vorgegebener und effektiver Katalysatorkonzentration

Da der Kristallisation eine chemische Reaktion an der Phasengrenze zugrundeliegt, schließen wir, daß nur der Anteil des vorgelegten Katalysators beim vertikalen Wachstum wirksam sein kann, der auf der Oberfläche adsorbiert ist und dort die Insertion des TO katalysiert. Wir nennen diese Konzentration "effektiv"; sie soll die Dimension Mol pro Fläche haben.

Aus der experimentellen Beobachtung, daß die mittlere Stufenbreite mit steigender Perchlorsäurekonzentration stark abnimmt, erscheint der Ansatz plausibel, daß die effektive Konzentration des Katalysators umgekehrt proportional zum kritischen Krümmungsradius ist:

$$\text{Gl. 2.24} \quad r_c = \frac{k}{[\text{HClO}_4]_{\text{eff}}}$$

Dieser Ansatz ist formal analog zu der Beziehung zwischen r_c und $\ln \alpha$ (s.Gl.2.22).

Behandelt man die effektive Katalysatorkonzentration wie den Bedeckungsgrad von adsorbierten Fremdmolekülen auf der Kristalloberfläche, so läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Belegungsgrad θ und der Konzentration der Perchlorsäure in der Lösung durch eine Langmuir'sche Adsorptionsisotherme wiedergeben.

$$\text{Gl. 2.25} \quad \theta = \frac{k_A \cdot [\text{HClO}_4]_0}{k_D + k_A \cdot [\text{HClO}_4]_0}$$

Unter θ verstehen wir den Anteil an der Oberfläche (energetisch günstige Orte: "kink-sites"), der im Gleichgewicht von Adsorption und Desorption mit Katalysatormolekülen besetzt ist.

k_A ist die Adsorptionskonstante, k_D ist die Desorptionskonstante. Das Verhältnis von k_A/k_D ist eine für jedes Adsorbend-Adsorbens-Paar charakteristische Konstante und wird Adsorptionskoeffizient genannt. Dieser enthält die Information über die Adsorptionseenthalpie.

$$k_A/k_D = a \quad (\text{Adsorptionskoeffizient})$$

Mit a erhält die Isotherme die Form (Gl.2.26) :

$$\text{Gl. 2.26} \quad \theta = \frac{a \cdot [\text{HClO}_4]_0}{1 + a \cdot [\text{HClO}_4]_0} \quad \text{oder, wenn } A = 1/a:$$

$$\text{Gl. 2.27} \quad \theta = \frac{[\text{HClO}_4]_0}{A + [\text{HClO}_4]_0}$$

In dieser Gleichung hat A die Dimension Mol/Volumen, demnach hat der Adsorptionskoeffizient a die Dimension Volumen/Mol.

Mit Gl. 2.28

$$\text{Gl. 2.28} \quad \theta = \frac{[\text{HClO}_4]_{\text{eff}}}{[\text{HClO}_4]_{\infty}}$$

läßt sich die Langmuir-Isotherme als Zusammenhang zwischen der Ausgangskonzentration in Lösung und der adsorbierten

Menge des Katalysators darstellen:

$$\text{Gl. 2.29} \quad [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = [\text{HClO}_4]_{\infty} \frac{[\text{HClO}_4]_0}{A + [\text{HClO}_4]_0}$$

wobei $[\text{HClO}_4]_{\text{eff}}$ die pro Einheitsfläche adsorbierte Menge des Katalysators ist, in $\left[\frac{\text{Mol}}{\text{\AA}^2}\right]$

$[\text{HClO}_4]_{\infty}$ die Sättigungsmenge, die einer maximalen Belegung der Adsorptionsstellen pro Einheitsfläche entspricht, in $\left[\frac{\text{Mol}}{\text{\AA}^2}\right]$

Zwei Grenzfälle der Langmuir'schen Isotherme sind zu beobachten. Bei sehr kleinen Konzentrationen oder kleinem Adsorptionskoeffizienten gilt eine Proportionalität zwischen $[\text{HClO}_4]_{\text{eff}}$ und $[\text{HClO}_4]_0$, d. h. im Bereich niedriger Konzentrationen ist die Adsorptionsisotherme linear. Bei sehr großen Konzentrationen oder einem sehr großen Adsorptionskoeffizienten wird der Belegungsgrad gleich 1 und damit $[\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = [\text{HClO}_4]_{\infty}$, was bedeutet, daß alle Adsorptionsstellen besetzt werden. Abb. 2.30 gibt den Verlauf dieser Langmuir-Isotherme schematisch wieder.

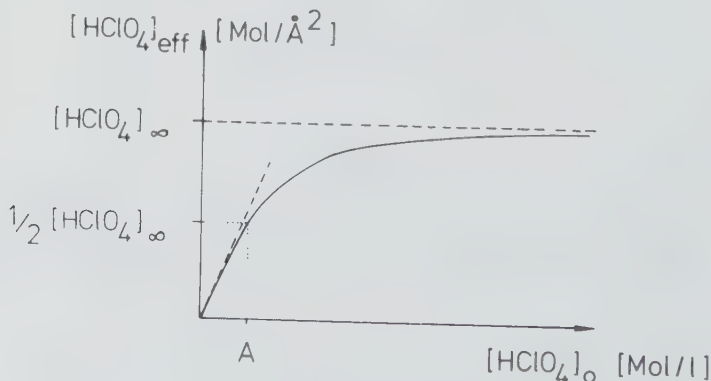


Abb. 2.30 : Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen eingesetzter und effektiver Katalysatorkonzentration in Form einer Langmuir'schen Adsorptionsisotherme. Aus Gl.2.33 und 2.29 geht hervor, daß mit einem Katalysatoreinsatz von A Mol/l genau die Hälfte aller vorhandenen Adsorptionsstellen belegt werden.

Zwischen der Stufenbreite d und der effektiven Katalysator-
konzentration besteht nach Gl. 2.21 und 2.24 der Zusammenhang:

$$\text{Gl. 2.30} \quad d = 19 \cdot k \cdot \frac{1}{[\text{HClO}_4]_{\text{eff}}}$$

mit Gl. 2.9

$$\text{Gl. 2.31} \quad d = \frac{19 k}{[\text{HClO}_4]_{\infty}} \cdot \frac{A}{[\text{HClO}_4]_0} + \frac{19 k}{[\text{HClO}_4]_{\infty}}$$

oder:

$$\text{Gl. 2.32} \quad d \cdot [\text{HClO}_4]_0 = \frac{19 k}{[\text{HClO}_4]_{\infty}} [\text{HClO}_4]_0 + \frac{19 k \cdot A}{[\text{HClO}_4]_{\infty}}$$

Trägt man $d \cdot [\text{HClO}_4]_0$ gegen $[\text{HClO}_4]_0$ auf ¹⁸⁾, so erhält man eine Gerade. Hierin sind $\frac{19 k}{[\text{HClO}_4]_{\infty}}$ die Steigung m und $\frac{19 k \cdot A}{[\text{HClO}_4]_{\infty}}$ der Ordinatenabschnitt b der Geraden. Nach Rodriguez beträgt $m = 320 \text{ \AA}$ und $b = 32 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} \cdot \text{Mol/l}$. Aus diesen Angaben lassen sich k und A ermitteln.

$$k = \frac{320}{19} \cdot [\text{HClO}_4]_{\infty} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{\AA}} \right]$$

$$A = \frac{3,2 \cdot 10^{-29} \cdot 19 \cdot [\text{HClO}_4]_{\infty}}{19 \cdot 3,2 \cdot 10^2 \cdot [\text{HClO}_4]_{\infty}} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{\AA}^3} \right]$$

$$A = 10^{-31} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{\AA}^3} \right] \quad \text{oder} \quad 10^{-4} \left[\frac{\text{Mol}}{1} \right]$$

Damit ist auch der Adsorptionskoeffizient bestimmt :

$$a = 10^4 \left[\frac{1}{\text{Mol}} \right]$$

Physikalische Bedeutung der Konstanten A :

Man erhält gerade dann eine Halbwertsbelegung, wenn

$$\text{Gl. 2.33} \quad [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \cdot [\text{HClO}_4]_{\infty}$$

und mit Gl. 2.29

$$\text{Gl. 2.34} \quad [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = 2 \cdot [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} \cdot \frac{[\text{HClO}_4]_0}{A + [\text{HClO}_4]_0}$$

Daraus folgt für die Halbwertsbelegung:

$$A = [\text{HClO}_4]_O = 10^{-4} \left[\frac{\text{Mol}}{1} \right]$$

Wenn allerdings unsere Annahme über die Komplexierung der Perchlorsäure mit Wasser gilt (s.Kap.2.8.1), so gibt der Wert für A nur an, daß 10^{-4} Mol/l vorgelegt werden müssen, um eine Halbwertsbelegung zu erreichen.

Im diesem Kapitel sind hiermit zwei Punkte ausgearbeitet worden:

- 1) die physikalische Bedeutung und die quantitative Größe der Konstanten A,
- 2) der physikalische Zusammenhang der Stufenbreite mit $[\text{HClO}_4]_O$ wird mit Hilfe einer Langmuir-Isotherme beschrieben.

Mit Hilfe der Langmuir-Isotherme sind wir dazu in der Lage, die Wirkungsweise des Initiators Perchlorsäure als ein Adsorptionsphänomen zu beschreiben. Dabei besteht eine formale Analogie zwischen der Rolle der Übersättigung beim Wachsen niedermolekularer Kristalle und der Besetzung der Oberfläche mit Katalysator bei der Trioxan-Polymerisation.

Streng genommen gilt die Langmuir-Isotherme jedoch nur für ein System, in dem die Oberfläche des Adsorbens unverändert bleibt. Da sich in dem betrachteten System die Oberfläche durch das Kristallwachstum stetig vergrößert, besteht die Frage, ob dies nicht eine Auswirkung auf die Katalysatorbelegung hat. In der Tat weisen die POM-Kristalle eine Besonderheit in ihrer Form auf, die die Überlegung erforderlich macht, welchen Einfluß der Zuwachs an Oberfläche auf die effektive Katalysatorkonzentration haben kann.

2.8.4 Einfluß der wachsenden Kristalloberfläche auf die effektive Katalysatorkonzentration

Eine Besonderheit der Polyoxymethylenkristalle besteht darin, daß sie nicht exakt die Form spitz zulaufender Wachstumspyramiden aufweisen, sondern daß die Pyramidendächer zur Spitze hin tatsächlich abgeflacht sind. Wie die Abb. 2.31 deutlich erkennen läßt, nimmt die Neigung des Pyramidendaches von außen nach innen kontinuierlich ab. Dadurch erhält der POM-Kristall eine Form, die mit einem Regenschirm vergleichbar ist.

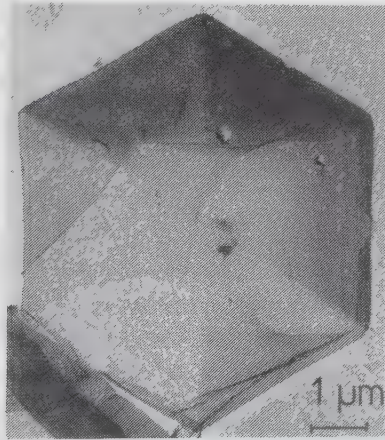


Abb. 2.31 : Typische Kristallform für Polyoxymethylen im System $\text{TO}/\text{HClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 18): Die Pyramidenspitze ist in der Mitte abgeflacht, und die vicinalen Flächen zeigen von außen nach innen eine stetig abnehmende Steigung

Beim Wachstum über Spiralstufen ist die Neigung der Pyramidenflächen zur Basisfläche durch das Verhältnis von Stufenhöhe h zu Stufenabstand d gegeben (vgl. auch Abb. 2.27).

$$\text{Gl. 2.35} \quad \tan \gamma \approx h/d$$

Die Stufenhöhe h ist dabei nur ein Maß für die Stärke der Versetzung, die der Kristall in einem sehr frühen Stadium erhalten hat. Sie bleibt darum während des Wachstums konstant. Der Stufenabstand d dagegen ist keine Konstante; wie oben beschrieben, unterliegt er dem Einfluß der effektiven Katalysatorkonzentration.

Kristalle, deren Wachstum bereits nach geringen Polymerisationsumsätzen inhibiert wurde, lassen erkennen, daß die Stufenabstände tatsächlich nicht genau gleich sind, sondern vom Kristallrand zum Zentrum hin größer werden. Abb. 2.32 zeigt eine Aufnahme eines Kristalls, der aus einem Ansatz mit 0,16 % Umsatz stammt. Hier sind die Kristalloberflächen noch nicht aufgerauht, so daß die äußeren sieben Spiralstufen mit einem maximalen Fehler von 20 % auszumessen sind.

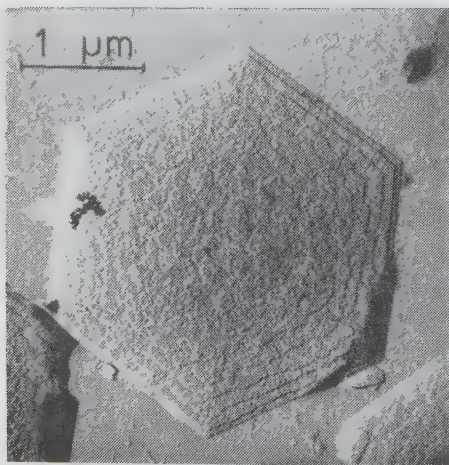


Abb. 2.32 : Typischer Kristall für die Trioxan-Polymerisation mit Perchlorsäure als Initiator und bei geringen Umsätzen

TO	: 2,5	Mol/l	t_p	: 10 min
HClO ₄	: $5 \cdot 10^{-5}$	Mol/l	U	: 0,16 %
				Temp.: 30 °C

Abb. 2.33 zeigt eine Auftragung der Stufenabstände eines solchen Kristalls gegen die jeweilige Entfernung der Stufe vom Zentrum r . Die Auftragung macht deutlich, daß die Stufenabstände mit zunehmender Entfernung vom Kristallzentrum kleiner werden.

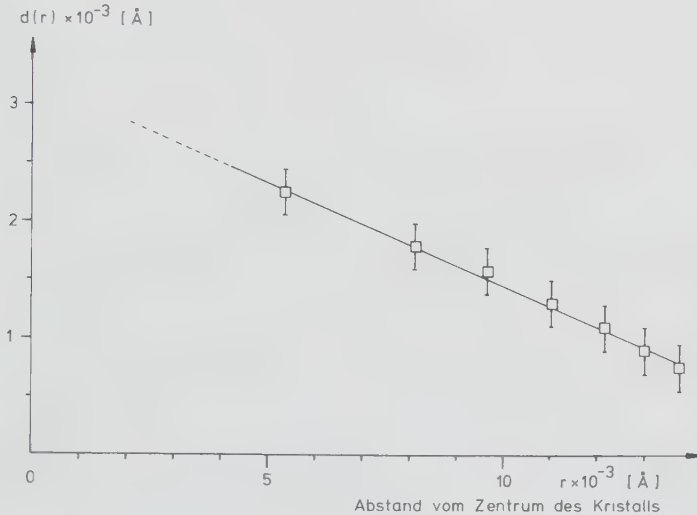


Abb. 2.33 : Stufenabstände d des POM-Kristalls von Abb. 2.32 aufgetragen gegen ihre jeweiligen Entfernungen r vom Kristallzentrum (Auswertung des EM-Bildes von Abb. 2.32).

Die Form der Spirale, und damit gleichbedeutend die abnehmende Neigung des Kristalls, weisen darauf hin, daß die Beschreibung der Wachstumspyramiden mit Hilfe der Archimedischen Spirale oder einer hexagonalen Spirale mit äquidistanten Windungen nicht ganz auf das Wachstum von POM-Kristallen übertragbar ist. Vielmehr wachsen diese Kristalle nach einem Spiralmechanismus, wobei die Abstände der einzelnen Windungen nach außen stetig abnehmen.

Da eine Wachstumsspirale von innen nach außen wächst, ist die äußerste Spiralwindung auch die zeitlich älteste. Die

Form der Spirale spiegelt damit den Sachverhalt wieder, daß die treibende Kraft der Kristallisation während des Wachstums einer zeitlichen Änderung, und zwar einer Abnahme, unterlag. Da die Übersättigung durch die effektive Katalysatorkonzentration geregelt wird, bestimmt dieser Parameter allein die Neigung der Pyramidenflächen.

Es ist also erforderlich zu überprüfen, inwiefern ein zeitlicher Gradient der effektiven Perchlorsäurekonzentration die Ursache für die beobachtete Kristallform sein kann.

Bei der Polymerisation vergrößert sich kontinuierlich die Oberfläche der Kristalle. Da wir die Wirkungsweise der Perchlorsäure in Zusammenhang mit ihrer Adsorption auf der Kristalloberfläche verstehen, stellt sich die Frage, wie sich die Belegungsdichte bei diesem Vorgang ändert. Die Belegungsdichte ist hier die Menge der adsorbierten Perchlorsäure ("Adsorbat") bezogen auf eine Einheitsfläche.

Folgende Bedingungen müssen bei der Beschreibung dieses Adsorptionsvorganges beachtet werden:

- 1) Die Gesamtoberfläche der Kristalle ("Adsorbens") nimmt stetig zu.
- 2) Das Gesamtvolumen des Systems bleibt konstant und
- 3) die Ausgangsmenge des Katalysators ("Adsorbendum") bleibt ebenfalls unverändert.

Wir schreiben dann die Langmuir-Isotherme von Gl. 2.29 in einer Form, in der die Konzentrationstherme mit der Dimension Mol pro Volumen durch Konzentrationen mit der Dimension Mol pro Fläche ersetzt sind:

$$\text{Gl. 2.36} \quad [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = [\text{HClO}_4]_{\infty} \cdot \frac{a' \cdot \frac{c_o}{S}}{1 + a' \cdot \frac{c_o}{S}}$$

darin bedeuten:

- a' : modifizierter Adsorptionskoeffizient in $[\text{\AA}^2/\text{Mol}]$
 c_o : vorgelegte Gesamtmenge des Initiators in $[\text{Mol}]$
 S : Gesamtoberfläche der Kristalle in $[\text{\AA}^2]$

In der folgenden Schreibweise:

$$\text{Gl. 2.37} \quad [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = [\text{HClO}_4]_{\infty} \cdot \frac{a' \cdot c_0}{S + a' \cdot c_0}$$

wird deutlich, daß $\lim_{S \rightarrow 0} [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = [\text{HClO}_4]_{\infty}$, was praktisch bedeutet, daß bei noch embryonalen Keimen jede Adsorptionsstelle mit einem Katalysatormolekül belegt ist. Außerdem folgt für den Fall, daß $S = a' \cdot c_0 \Rightarrow [\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = \frac{1}{2} [\text{HClO}_4]_{\infty}$. Das heißt, daß in dieser Beziehung (Gl. 2.37) a' unmittelbar den physikalischen Charakter einer reziproken Halbwertsbelegung hat.

Durch Umformen mit Gl. 2.35 und 2.30, durch Substitution von S durch den empirischen Zusammenhang mit der Polymerisationszeit (Gl. 2.13) und unter Berücksichtigung der Zahl der Kristalle pro Liter ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Neigung der Pyramidenflächen und der Polymerisationszeit:

$$\text{Gl. 2.38} \quad \tan(-\gamma) = - \frac{90}{320} \cdot \frac{a' \cdot c_0}{(13,58 \cdot 10^8 \cdot N_K \cdot t + a' \cdot c_0)}$$

Für die graphische Darstellung wurde S substituiert durch ϕ :
 $(S = N_K \cdot \sqrt{3} \cdot \phi^2)$

$$\text{Gl. 2.39} \quad \tan(-\gamma) = - \frac{90}{320} \cdot \frac{a' \cdot c_0}{(N_K \cdot \sqrt{3} \cdot \phi^2 + a' \cdot c_0)}$$

Abb. 2.34 stellt den Zusammenhang zwischen der abnehmenden Neigung der Wachstumpyramide und dem mit der Neigung zeitlich korrelierten Kristalldurchmesser dar. Die Kurvenschar ist das Ergebnis einer Modellberechnung nach Gl. 2.39, wobei für den Adsorptionskoeffizienten Werte zwischen 10^{23} und $10^{24} [\text{\AA}^2 / \text{Mol}]$ angenommen wurden.

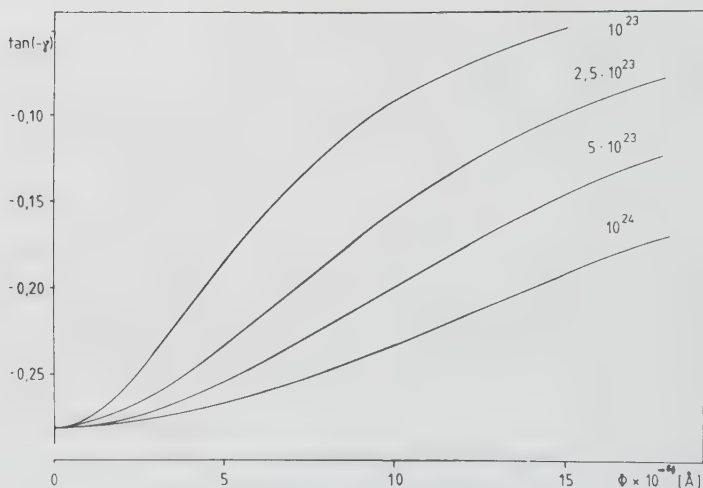


Abb. 2.34 : Abhängigkeit des Verhältnisses Stufenhöhe zu Stufenabstand vom lateralen Durchmesser des Kristalls. Modellberechnung nach Gl. 2.39 wobei a' als Parameter variiert wurde.

Der hier abgeleitete Zusammenhang zwischen effektiver Katalysatorkonzentration und der wachsenden Kristalloberfläche gibt unmittelbar die Erklärung für die in Kap. 2.2 beschriebenen Zeit-Umsatz-Kurven. Die Ursache für die auffällige Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten besteht demnach in einer kinetischen Hinderung aufgrund der abnehmenden Belegungsdichte des Katalysators mit zunehmender Oberfläche.

2.8.5 Kristallform als Folge von lateraler und vertikaler Wachstumsgeschwindigkeit

Rodriguez fand bei seinen Untersuchungen sowohl Kristalle, die die Form von sechstkantigen Prismen haben - eine Polyoxymethylen-Morphologie, die auch schon Staudinger und Schweitzer ⁵⁷⁾ im System $\text{FA}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ beobachtet haben - als auch Kristalle mit der beschriebenen "Regenschirm"-Form wie in Abb. 2.31 .

Nach unserer Vorstellung ist für die Form der Kristalle letztlich das Verhältnis der beiden - offenbar voneinander unabhängigen - Wachstumsvorgänge entscheidend.

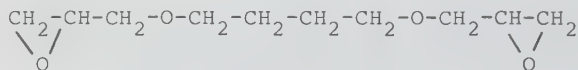
Läuft das vertikale Wachstum schnell gegenüber dem Lateralwachstum ab, so ist zu erwarten, daß viele Stufen die äußere Kante des Kristalls erreichen, und dabei jedesmal der Kristall um die Höhe h wächst. Der Kristall erhält dadurch die Form eines Prismas.

Verläuft das Lateralwachstum jedoch schneller, oder gleich schnell, wächst der Kristall in Form einer Bipyramide. Im Extremfall erreicht keine Stufe die äußere Kristallkante, die dann die Höhe des ursprünglichen Keimes beibehalten sollte. Kommt noch eine zeitliche Abnahme der Übersättigung hinzu, so werden die Abstände der Stufen nach innen größer und es entsteht eine konvex gebogene Kristalloberfläche.

3. Copolymerisationsversuche von Trioxan und 1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan mit Perchlorsäure als Initiator

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, verleihen geringe Zusätze einer Diepoxid-Verbindung dem Polymeren besondere, für die Anwendung als Werkstoff wertvolle Eigenschaften wie Steifigkeit und große Dimensionsstabilität über einen weiten Temperaturbereich.

Dabei war bisher unklar, welche Rolle dem Epoxid bei der chemischen Reaktion der Polymerisation zukommt. Wir haben darum untersucht (Kap. 3 und 5 dieser Arbeit), welchen Einfluß der Einbau von 1,4-Bis-(epoxypropyloxy)-butan, "Butandioldiglycidyl ether" (BDGE) auf die Kinetik der Polymerisation und auf die Dichte und Morphologie des kristallinen Produktes hat.



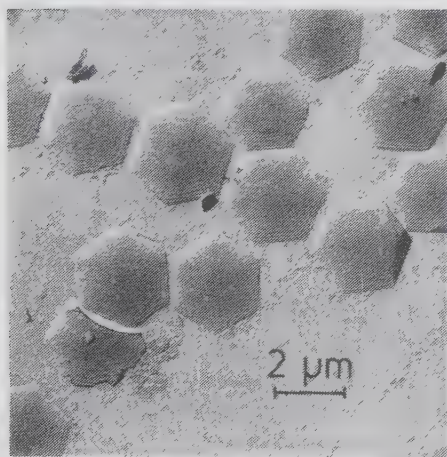
BDGE

Liegt BDGE bereits im Reaktionsmedium vor, ehe der Katalysator zugegeben wird, so ist im Falle von Perchlorsäure als Initiator keine Polymerisation zu beobachten.

Gibt man dagegen den Vernetzer erst dann in die Reaktionslösung, nachdem Trioxan bis zur Trübung anpolymerisiert worden ist, bleibt die Polymerisation auf der Stufe der leichten Trübung stehen und der Umsatz erhöht sich nicht. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen offenbaren, daß die hier entstandenen Polyoxymethylenkristalle denen der reinen Homopolymerisation sehr ähnlich sind. Abb. 3.1.a zeigt eine Übersichtsaufnahme und Abb.3.1.b eine Einzelaufnahme von Kristallen, deren Polymerisation nach der ersten Trübung (0,17 % Umsatz) durch Zusatz des Vernetzers abgebrochen wurde. Der molare Überschuß von BDGE gegenüber dem Katalysator betrug bei diesem Versuch (VP V-4) 180 : 1.

Man erkennt auf den Bildern deutlich zwei morphologische Merkmale, die zeigen, daß der Vernetzer hier lediglich als Inhibitor der in Kap. 2. beschriebenen Homopolymerisation gewirkt hat:

- 1) Die Schwankung der lateralen Durchmesser ist relativ klein.
- 2) Die mittleren Stufenabstände von ca. $1000 \text{ \AA}$ liegen sehr genau bei dem Wert, der für diese Katalysatorkonzentration ($5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$) nach Gl. 2.20 für die Homopolymerisation gefordert wird: $960 \text{ \AA}$.



a)

Abb. 3.1 a und b :

EM-Aufnahmen der Probe V-4. Homopolymerisation von TO bis zur leichten Trübung, dann Zugabe des BDGE

TO : 2,5 Mol/l

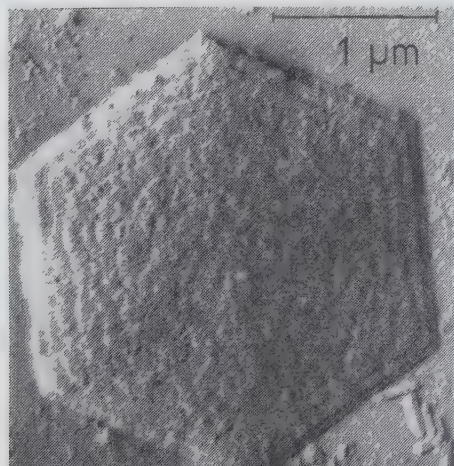
HClO_4 : $5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

BDGE : $9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

Lsgm. : CH_2Cl_2

Temp. : 30°C

Umsatz: 0,17 Mol%



b)

Eine etwas andere Morphologie zeigen die Kristalle, wenn die Menge des zugesetzten BDGE um die Hälfte geringer ist (70facher Überschuß gegenüber Initiator). Auch bei diesem Reaktionsansatz (VP V-3) wurde Trioxan ohne BDGE anpolymerisiert und die erste Trübung abgewartet, ehe BDGE ($3,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) zugesetzt wurde. Wie bei der doppelten BDGE-Konzentration, konnte auch hier keine Verstärkung der leichten Trübung festgestellt werden. Erst nach weiteren 2 h wurde Triethylamin zugegeben und die Suspension aufgearbeitet.

Die Kristalle zeigen (s.Abb.3.2.a) einen Zuwachs des lateralen Durchmessers um den Faktor 1,8, verglichen mit Probe VP V-4. Das bedeutet, daß hier der Mechanismus des Lateralwachstums nicht augenblicklich bei Zusatz von BDGE unterbrochen wurde. Auch scheint der Abbruch des Dickenwachstums nicht im gleichen Maße wirksam gewesen zu sein wie bei Probe V-4: Eine Vielzahl von Flächenkeimen, statistisch über die (001)-Flächen verstreut, weist darauf hin, daß das zugesetzte BDGE zunächst als Keimbildner für die Sekundärkeimbildung gewirkt hat (s.Abb.3.2.b). Ausgehend von diesen Keimen erfolgte noch kurze Zeit das Dickenwachstum unter lateraler Vervollständigung der Schichten, ehe die Polymerisation ganz abbrach.

a)



Abb. 3.2.a-c :

EM-Aufnahmen der Probe VP V-3.
Homopolymerisation von TO bis
zur leichten Trübung, dann
Zugabe des BDGE

TO : 2,5 Mol/l

HClO₄ : $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

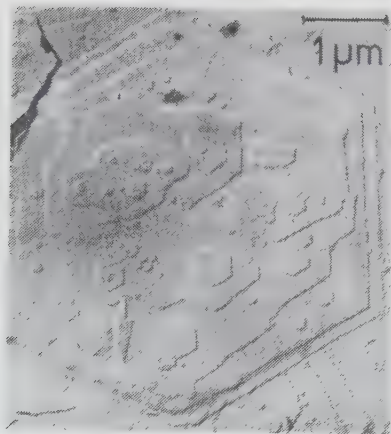
BDGE : $3,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Lsgm. : CH₂Cl₂

Temp. : 30 °C

Umsatz: 0,2 Mol%

b)



c) Detail einer Kristalloberfläche



Beim Polymerisationsabbruch mit BDGE kommen mehrere Vorstellungen in Betracht:

- 1) Der Vernetzer bindet den in Lösung vorhandenen Initiator in Form eines mehrfachen Esters. Da der Initiator in einem Gleichgewicht zwischen Lösung und Oberfläche vorliegt, wird - auch wenn dieses Gleichgewicht weit auf der Seite des adsorbierten Initiators liegt - allmählich der gesamte an der Oberfläche adsorbierte Initiator in Lösung gehen und von dem im Überschuß vorliegenden Vernetzer gebunden.
- 2) Der Vernetzer wird am wachsenden Kettenende zwischen endständigem Kohlenstoff und dem Perchlorsäurerest inseriert und bildet ein inaktives Kettenende.
- 3) BDGE könnte in Art eines "Kontaktgiftes" wirken, indem er auf den Deckflächen adsorbiert wird und die weitere Insertion von Trioxan verhindert.

Bei den Reaktionsansätzen, die von Beginn an BDGE enthielten, trat selbst nach sieben Tagen keine Trübung auf. Zu diesen Ansätzen wurde ein 2,8facher molarer Überschuß an Perchlorsäure hinzugegeben (bez. auf BDGE). Dabei setzte spontane Trübung ein. Die Polymerisation der Probe VP V-2 wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Der Umsatz betrug 53 Mol%.

Abb. 3.3.a und 3.3.b zeigen die typische Kristallform dieser Probe. Es handelt sich auch hier um sechseckige Kristalle, aber das Dickenwachstum folgt weder einem Spiralmechanismus noch dem der 2D-Nukleierung. Der Kristall weist vielmehr eine Vielzahl von Zwillingsaufwachsungen auf seiner Oberfläche auf. Offensichtlich bricht bei der hohen Katalysatorkonzentration das Spiralwachstum zusammen ("Wachstumskatastrophe", vgl. Abb. 2.28).

Abb. 3.3 a und b : EM-Aufnahmen der POM-Kristalle, erhalten mit großer Katalysatorkonzentration

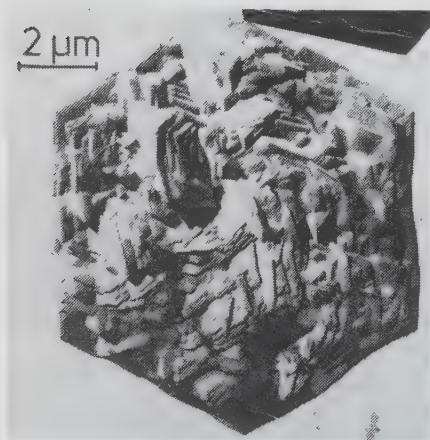
Probe VP V-2

TO : 2,5 Mol/l Lsmg. : CH_2Cl_2

BDGE : $9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Temp. : 30°C

HClO_4 : $1,6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Umsatz: 53 %
Abbruch nach 30 min

a)



b)



4. Homopolymerisation von Trioxan mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator

Wie in Kap. 3 gezeigt, bricht BDGE die Polymerisation mit Perchlorsäure ab. Darum eignet sich Perchlorsäure nicht als Initiator für diese Copolymerisation, so daß wir auf Bortrifluorid-Etherat (BE) übergehen mußten. Ein direkter Vergleich zur Homopolymerisation, wie sie bis hierher beschrieben wurde, wäre daher nicht möglich. Es sind darum Homopolymerisationen mit BE als Katalysator durchgeführt worden, die die andere Wirkungsweise dieses Katalysators verdeutlichen. Ein unmittelbarer Vergleich zur Trioxanpolymerisation mit BDGE als Cokomponente wurde dadurch möglich.

4.1. Untersuchung der Katalysatoraktivität des in der Mutterlösung vorhandenen Bortrifluorid-Etherates

Die Aktivität von BE wurde zu einem Zeitpunkt der Polymerisation untersucht, bei dem noch nicht der maximale Umsatz erreicht war.

Dazu wurde ein Reaktionsgefäß verwendet, das aus zwei 100 ml-Glaskölbchen bestand, die miteinander über eine D 4-Glasfritte verbunden waren. Die Glasapparatur war ausgeflammt worden und in der üblichen Weise mit Dreiwege-Hähnen ausgestattet, um die Katalysatorlösung unter Stickstoffatmosphäre in das Reaktionsgemisch einbringen zu können.

In einem der beiden Kolben befand sich eine 2,5 molare TO-Lösung, die mit einer $7,5 \cdot 10^{-3}$ molaren BE-Lösung initiiert wurde. Da die Polymerisation unter fast denselben Bedingungen verlief wie bei der Versuchsreihe HB (s. Kap. 5.4), wurde erwartet, daß sich der Reaktionsumsatz nach 30 min noch im linear ansteigenden Ast der Zeit-Umsatz-Kurve befand. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgefäß gekippt, so daß sich das bis zu diesem Zeitpunkt gebildete feste POM als Niederschlag in der Fritte sammelte. Die Mutterphase mit noch unverbrauchtem TO lief durch die Fritte in den Vorlagekolben. Dabei konnte beobachtet werden, daß in der Lösung weiteres POM auskristallisierte, ohne daß "neuer" Katalysator von außen zugegeben worden war. Die Polymerisation im Vorlagegefäß wurde dann nach einer weiteren Stunde Polymerisationszeit abgebrochen und die Ausbeuten gravimetrisch bestimmt: 12 % für das in der Fritte gesammelte POM und 5 % für das in der Mutterlösung anschließend auskristallisierte POM.

Der Versuch zeigt, daß auch während der Polymerisation genügend BE in der Mutterlösung vorhanden ist, um eine Oligomerenkonzentration aufrecht zu halten, die für die weitere Bildung von Primärkeimen ausreicht. Das Verhalten von BE steht damit im Gegensatz zur Aktivität von Perchlorsäure als Initiator: Das analoge Experiment mit Perchlorsäure zeigte ¹⁸⁾, daß während der Polymerisation nicht genügend Initiator in der Mutterlösung vorhanden ist, um weitere Primärkeime zu bilden. Außerdem weisen die lichtmikroskopischen Untersuchungen (in Kap.2.7) darauf hin, daß die Primärkeimbildung nach Ablauf der Induktionsperiode bereits abgeschlossen ist.

Es war zu erwarten, daß sich die erhöhte Katalysatoraktivität in der Mutterphase auch in einer breiteren Kristallgrößenverteilung bemerkbar machte.

4.2 Zeitliche Änderung der Verteilung der Kristalldurchmesser

Die folgenden Bilder (Abb.4.1.a-c) stellen lichtmikroskopische Übersichtsaufnahmen von verschiedenen Stadien der Homopolymerisation mit BE dar. Die Mittelwerte und Varianzen der Verteilungen wurden, wie in Kap. 2.7.2 beschrieben, durch Ausmessen von jeweils über 100 Kristallen und rechnerische Ermittlung nach Gl. a und c von Tab. 2.5 bestimmt. Die kinetischen Daten der Versuchsreihe HB 1-9 sind in Kap. 5.4, Tab.5.2, aufgeführt.

Abb. 4.1 a-c : LM-Aufnahmen von Kristallen der Versuchsreihe HB, verschiedene Polymerisationszeiten

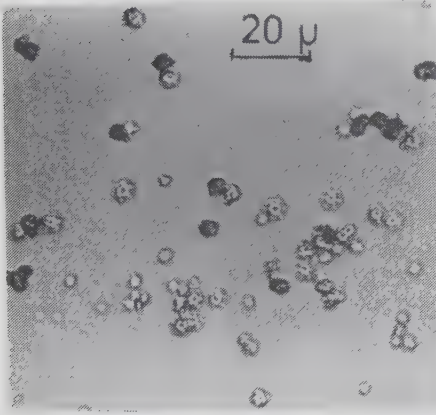


Abb. 4.1. a :

LM-Aufnahme der Probe
HB 2

U : 0,054 %

ϕ : 4,66 μ m

σ^2 : 1,67 μ m²

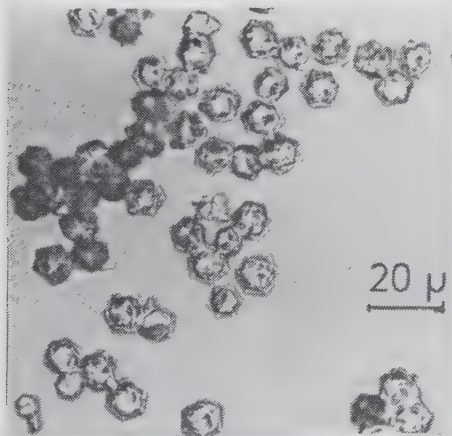


Abb. 4.1. b :

LM-Aufnahme der Probe
HB 3

U : 0,48 %

ϕ : 10,59 μ m

σ^2 : 1,57 μ m²

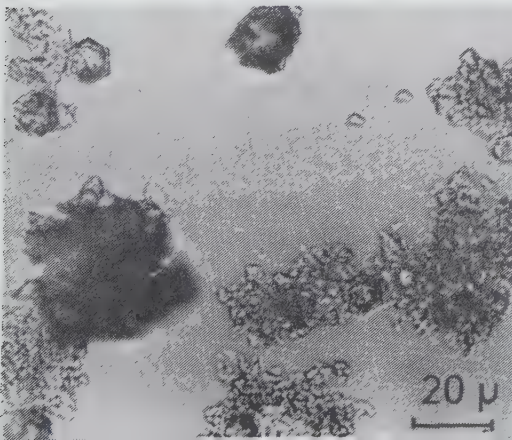


Abb. 4.1. c :

LM-Aufnahme der Probe
HB 4

U : 4,37 %

ϕ : 12,4 μ m

σ^2 : 20,2 μ m²

Abb. 4.2 zeigt Darstellungen der Kristalldurchmesser-Verteilungen in Form von Histogrammen für verschiedene Stadien der Polymerisation.

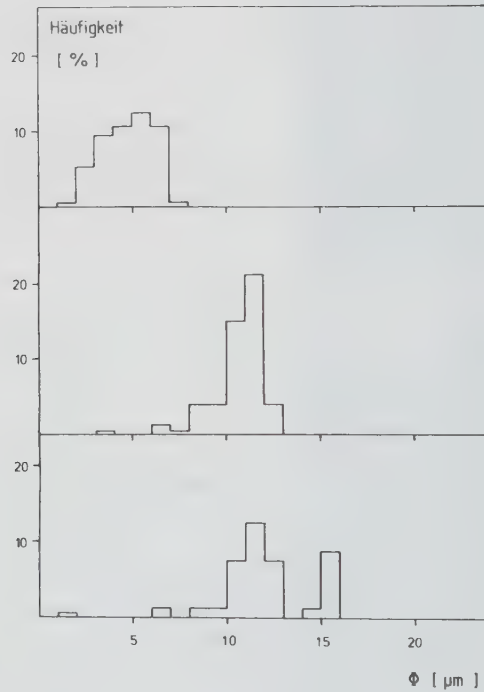


Abb. 4.2 : Histogramme der lateralen Kristalldurchmesser, aus der Serie HB. Polymerisationszeiten von oben nach unten: 4, 10 und 30 min

Aus Abb. 4.1 und der Darstellung in Abb. 4.2 wird deutlich, daß im Unterschied zu Perchlorsäure als Initiator nach der Induktionsperiode eine sehr breite Kristalldurchmesserverteilung vorliegt. Im weiteren Verlauf der Polymerisation werden Kristalle im Mittel größer, es werden jedoch noch

Kristalle beobachtet, die kleiner als 5 μm sind. Ein Ausläufer der Verteilungskurve deckt noch den Bereich kleinerer Partikel ab. Daraus ist zu schließen, daß auch noch nach der beobachteten Induktionsperiode und während des Kristallwachstums der ersten Kristalle neue Kristalle gebildet werden.

Schließlich zeigen, bei 5 % Umsatz, die ältesten Kristalle bereits unregelmäßige Wachstumsformen und Agglomeration. Die zeitliche Änderung der Verteilungskurven weisen auf einen Reifungsprozeß der Kristalle hin ("Ostwald-Reifung"⁵⁵⁾), wie er auch im System TO/Nitrobenzol/BE beobachtet wurde¹⁷⁾.

4.3 Morphologie der Kristalle

Abb. 4.3 zeigt die typische hexagonale Kristallform, die bei der Polymerisation im System $\text{TO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{BE}$ vorliegt. Ein auffälliger Unterschied zu der Morphologie der Kristalle der mit Perchlorsäure initiierten Polymerisation besteht darin, daß die Kristalle hier nicht über eine Wachstumspyramide in die Höhe wachsen, sondern einem anderen Wachstumsmechanismus folgen; sie weisen Aufwachsungen auf, die von der Mitte des Kristalls fächerförmig nach außen gestellt sind:

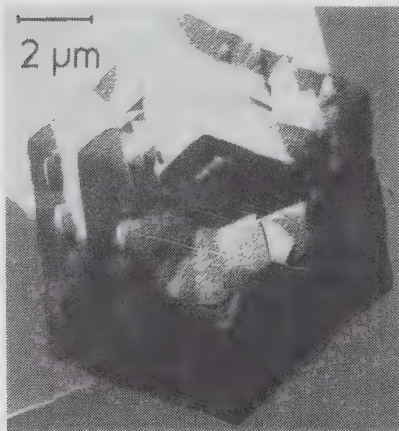
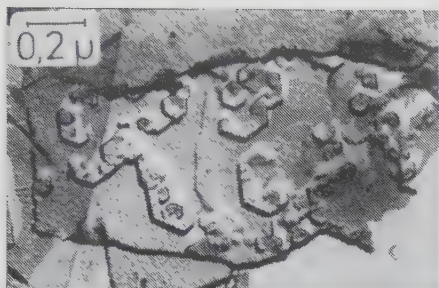


Abb. 4.3 :

EM-Aufnahme der Probe HB 3

Die Entstehung dieser Wachstumsform wird bei eingehender Betrachtung der Oberflächenstruktur der Kristalle deutlich. Abb. 4.4.a und b zeigen Detailaufnahmen von Oberflächen der Kristalle. Die Abbildungen lassen erkennen, daß auf den Oberflächen sehr viele kleinere, spiralförmige Stufen wachsen. Diese Oberflächentextur ist auch in dem ähnlichen System $\text{TO}/\text{Nitrobenzol}/\text{BE}$ vorgefunden worden ¹⁷⁾. Es kann sich bei diesen Aufwachsungen nicht um solche Wachstumsspiralen handeln, wie sie in Kap. 2.6 beschrieben werden, da bei einer einzelnen Schraubenversetzung entweder - unmittelbar nach ihrer Entstehung - eine Stufe vom Austrittspunkt der

a)



b)

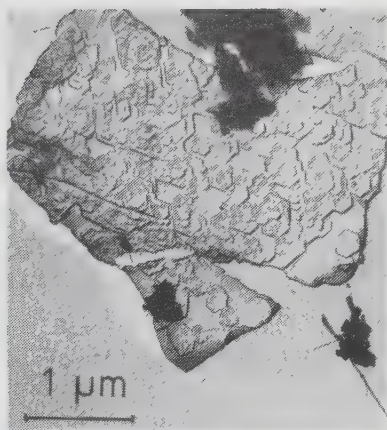


Abb. 4.4 : EM-Aufnahmen von Details der Oberfläche bei der Homopolymerisation mit BE

Versetzung bis zur Kristallkante läuft, oder - im stationären Zustand der Spirale - die äußerste Spiralwindung den Rand des Substratkristalls erreicht. Keines von beiden Merkmalen kann hier ausgemacht werden.

Vielmehr fällt bei genauer Betrachtung auf, daß die spiralartigen Aufwachsungen aus jeweils zwei, nahe beieinanderliegenden, Zentren hervorgehen. Es handelt sich offensichtlich um Austrittspunkte von Schraubenversetzungen mit entgegengesetztem Drehsinn. Sie treten paarweise miteinander in Wechselwirkung und bilden zwischen sich Terrassen aus. Die Terrassen wachsen unter Beibehaltung der anisotropen (hexagonalen) Orientierung langsam nach außen. Wenn sich die Stufe um die Versetzung herumwindet, entsteht eine neue Terrasse. Der Mechanismus dient somit als Quelle für das Dickenwachstum. Bemerkenswert bei dem Wachstum der untersuchten Kristalle ist allerdings, daß die Stufenhöhen der Terrassen nach außen zunehmend größer werden, bis sie schließlich die Form hexagonaler Plättchen haben, die wegen ihrer zunehmenden Dicke nach außen hochgestellt sind, wie Abb. 4.3 zeigt. Durch Abschätzen der Stufenhöhe aus den Schattenlängen in Abb. 4.4 stellt sich heraus, daß die Stufen um den Faktor 10 bis 20 höher sind als die im Falle Perchlorsäure erhaltenen.

Die Versetzungsdichte, bestimmt aus der Zahl der Durchstoßpunkte pro Flächeneinheit, liegt zwischen 10^8 und $5 \cdot 10^9$ pro cm^2 .

5. Copolymerisation von Trioxan und 1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator

Über die Copolymerisation von Trioxan mit cyclischen Formalen lagen zu Beginn dieser Arbeit eingehende Untersuchungen vor ²⁰⁾. Es war jedoch fraglich, ob sich ein tetrafunktionelles und daher möglicherweise vernetzendes Comonomeres ähnlich verhält wie die bisher untersuchten, bifunktionellen Co-bausteine.

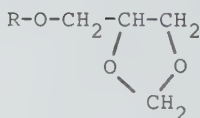
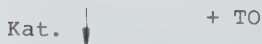
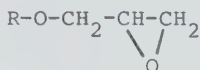
Die technische Bedeutung von Diepoxiden als Komponente der Trioxanpolymerisation wurde in Kap. 1.1 schon angedeutet.

Bevor auf die experimentellen Ergebnisse eingegangen wird, sollen zunächst in den folgenden Reaktionsgleichungen die Mechanismen aufgezeigt werden, nach denen sich BDGE möglicherweise als Komponente an der Polymerisation beteiligt.

5.1. Die Bedeutung der Funktionalität eines Diepoxids bei der Copolymerisation

In dem betrachteten System TO/CH₂Cl₂/BE wird sich zunächst - gemäß dem in Kap. 2.5 beschriebenen Gleichgewichtszyklus - ein Anteil von Formaldehyd bilden. Es darf angenommen werden, daß bei Zusatz von BDGE monomerer Formaldehyd in einer schnellen Reaktion mit der Expoxidgruppe zum Dioxolanderivat ⁵⁹⁾ reagiert, gemäß Gl. 5.1.

Gl. 5.1



Nach den Erfahrungen, die bei der Trioxan-Copolymerisation mit Ethylenoxid ⁸⁾ und mit 1,3-Dioxolan vorliegen ^{60, 61)}, sollte eine Verlängerung der Induktionsperiode zu erwarten sein. In dieser Zeit wird sich zunächst ein lösliches Präpolymere bilden, in dem der Cobaustein angereichert ist. Erst dann wird durch die in Gl. 1.11 dargestellte Transacetalisierungsreaktion Trioxan verstärkt eingebaut, und es entsteht ein unlösliches Copolymeres, in dem der Cobaustein entlang der Polymerkette statistisch verteilt ist.

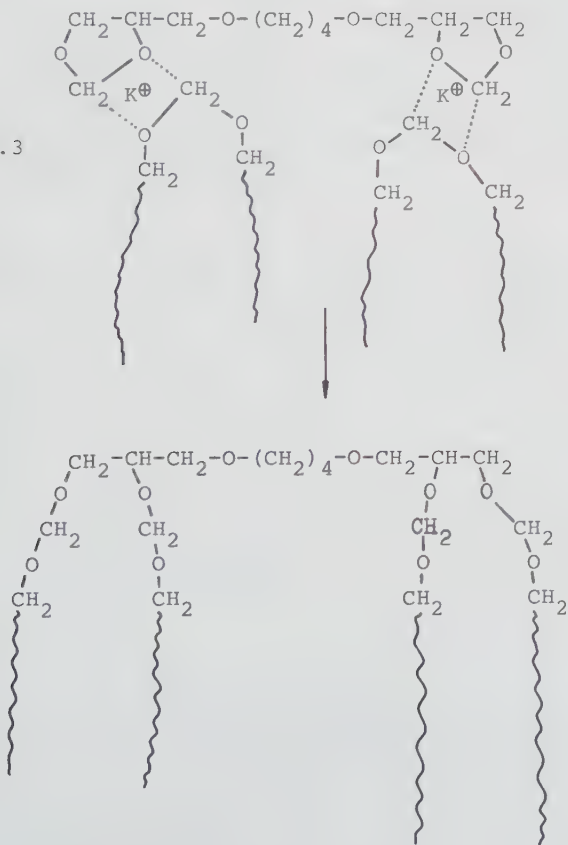
Die Reaktion von BDGE mit dem kationischen Ende einer wachsenden POM-Kette wird in der Weise ablaufen, daß zunächst das Carbenium-Ion mit einem Sauerstoffatom des Dioxolanringes reagiert. Dabei wird sich nach Bildung eines Oxonium-Ions der Dioxolanring öffnen - gemäß Gl. 5.2 - und das neu gebildete Carbenium-Ion unter Reaktion mit monomerem Trioxan weiterwachsen.

Da der Cobaustein über eine weitere Epoxidgruppe verfügt, verknüpft er in der beschriebenen Weise zwei Polyoxymethylenketten miteinander und wirkt somit als Vernetzer (s.Gl.5.2).

Bei vermehrtem Einsatz von BDGE ist schließlich zu erwarten, daß sich keine kristallines Polymeres ausbilden kann, sondern ein amorphes Netzwerk entsteht.

Die Vernetzungsreaktion kann auch über Insertion (vgl. Gl. 1.8) erfolgen: In Gl. 5.3 wird dargestellt, wie zwei Kettenfalten, die sich auf der Deckfläche eines POM-Kristalls befinden mögen, mit dem "Vernetzer" reagieren.

Gl. 5.3



Diese Reaktion hat zur Folge, daß die Kettenfalten für die weitere Insertion von Trioxan nach Gl. 1.8 weitgehend blockiert sind. Die Insertion des Vernetzers in die Kettenfalten führt so zu einer chemischen "Vergiftung" der Deckflächen des Kristalls. Folgt die Reaktion diesem Chemismus, so sind keine gestrecktkettigen Kristalle zu erwarten, sondern Faltnlamellen.

Allerdings ist auch eine Reihe anderer Reaktionen des BDGE denkbar, die nicht zur Vernetzung führen, z. B. die Hydridübertragung, die schon in der Einleitung (Gl.1.14) beschrieben wurde.

Die Fragestellung bei der Copolymerisation mit einer tetrafunktionellen Komponente war also, inwieweit die theoretisch formulierbaren Reaktionsmechanismen tatsächlich die simultane Polymerisation und Kristallisation beeinflussen werden.

In Tab. 5.1 sind die Copolymerisationen aufgeführt, die den folgenden Untersuchungen zugrundelagen.

Tab. 5.1

Copolymerisation von Trioxan mit 1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan ("BDGE") in Methylenchlorid, mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator.

TO : 2,5 Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

t_p : Polymerisationszeit,
einschl. t_i , d=Tage

t_i : Induktionszeit

Probe	$[\text{BDGE}]_0$ [Mol/l]	$[\text{BDGE}]_0$ [Mol%]	$[\text{Kat}]_0$ [Mol/l]	Temp. [°C]	t_i [min]	t_p	Umsatz [%]
VB I/1	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,14	$6,3 \cdot 10^{-3}$	30		10 d	74,43
I/2	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,36	"	"		"	71,09
I/3	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,72	"	"		"	66,60
I/4	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1,08	"	"		"	60,83
I/5	$3,6 \cdot 10^{-2}$	1,44	"	"		"	47,94
I/6	$9,0 \cdot 10^{-2}$	3,61	"	"		"	22,32
I/7	$1,8 \cdot 10^{-1}$	7,22	"	"		"	9,81
I/8	$3,6 \cdot 10^{-1}$	14,44	"	"		"	24,97 a)
I/9	$9,0 \cdot 10^{-1}$	36,10	"	"		"	73,26 a)
III/1	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,14	"	"		60min	1,1
III/5	"	"	"	"		3 h	2,3
III/3	"	"	"	"		21 h	20,44
III/4	"	"	"	"		22 h	31,31
III/2	"	"	"	"		24 h	32,23
IV/4	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,36	"	"	~1	78min	0,9
IV/1	"	"	"	"	1	5 h	5,5
IV/5	"	"	"	"	1	21,5h	30,07
IV/2	"	"	"	"	1	24,3h	31,5
IV/3	"	"	"	"	1	27,5h	29,82
IV/6	"	"	"	"	1	45 h	38,75
VB a	$1 \cdot 10^{-1}$	4	10^{-2}	25	4200	10 d	2,46
b	$5 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	259	"	40,0
c	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1	"	"	45	"	84,3
d	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,5	"	"	20	"	83,5
e	$5 \cdot 10^{-3}$	0,2	"	"	12	"	85,8

a) Gel

Die Daten einer weiteren Copolymerisationsreihe VB 1-6 sind in Tab. 5.2 (s. Kap. 5.4) aufgeführt.

5.2 Der Einfluß der Diepoxid-Konzentration auf die Polymerausbeute

Bei allen Versuchsreihen, bei der die Polymerisation in Abhängigkeit von der Konzentration des BDGE untersucht wurde, zeigte sich, daß die Polymerausbeuten mit zunehmendem BDGE-Einsatz drastisch sinken.

Abb. 5.1 zeigt die Abhängigkeit des Polymerisationsumsatzes vom BDGE-Einsatz für die Serie VB a-e.

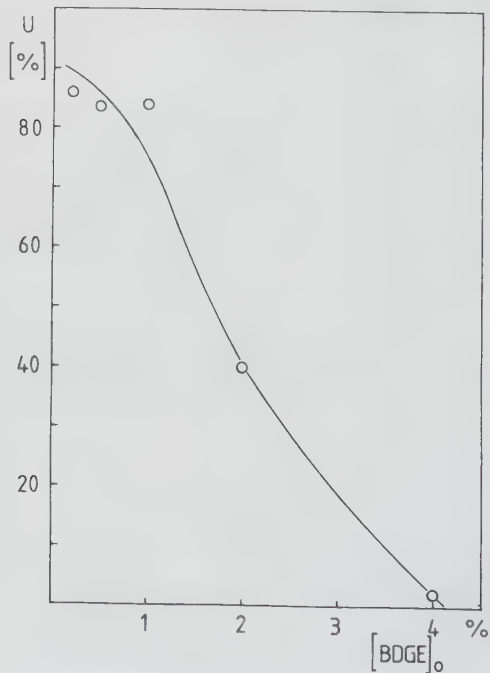


Abb. 5.1 : Polymerausbeuten in Abhängigkeit von der Konzentration des eingesetzten BDGE, Serie VB a-e

TO : 2,5 Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

BE : 10^{-2} Mol/l

Temp.: 25 °C

t_p : 10 Tage

Bei einem Einsatz von etwa 5 Mol% wird schließlich keine Abscheidung von kristallinem Polymeren mehr beobachtet. Die Reaktionsansätze erstarren zu Gelblöcken, die mit weiter zunehmendem BDGE-Gehalt in ihrer Konsistenz zunehmend steifer werden. Bei einem BDGE-Einsatz von etwa 7 % kann man noch durch Schütteln bewirken, daß das Gel in die flüssige Phase übergeht (Thixotropie); bei einem größeren Einsatz gelingt dies nicht mehr. Das thixotrope Gel ist in Dichlormethan löslich, die mehr Epoxid enthaltenden Gele dagegen nicht. Nach mechanischer Zerkleinerung konnten sie mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet werden. Sie lagen dann als harziges Produkt vor. Offenbar bewirkt der zunehmende Gehalt an BDGE eine immer stärker werdende Vernetzung, gemäß dem in Gl. 5.2 angegebenen Reaktionsschema.

5.3 Der Einfluß der Diepoxid-Konzentration auf die Induktionsperiode

Auch bei der Copolymerisation von Trioxan und BDGE fanden wir eine Induktionsperiode, die jedoch wesentlich länger ist als bei der Homopolymerisation und sich je nach Versuchsbedingungen über Stunden ausdehnen läßt. Sie wird mit steigender BDGE-Konzentration drastisch verlängert und verringert sich mit wachsender Katalysatorkonzentration. Es stellte sich heraus, daß der Anstieg von t_i mit der BDGE-Konzentration exponentiell geht.

In Abb. 5.2 ist dieser Zusammenhang als lineare Funktion des $\lg t_i$ von der BDGE-Konzentration dargestellt. Die Ausgleichsgerade liefert uns die Beziehung (Gl. 5.4) :

$$\text{Gl. 5.4} \quad \lg t_i = 0,67 \cdot [\text{BDGE}]_0 + 2,76$$

In dieser Gleichung hat t_i die Einheit sec, der Einsatz von BDGE wird in Mol% des maximal möglichen Umsatzes angegeben.

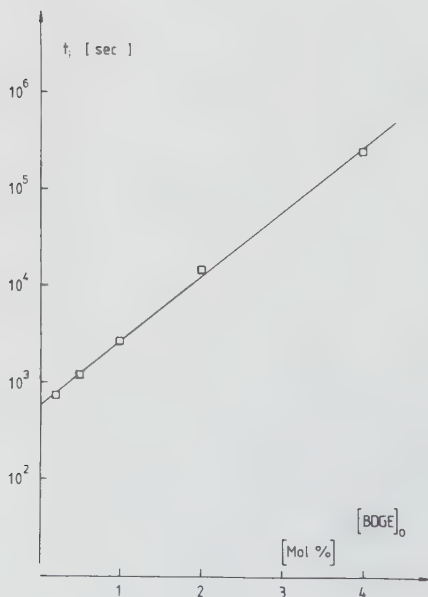


Abb. 5.2 :

Zusammenhang zwischen der Induktionszeit und dem BDGE-Einsatz im Reaktionsansatz bei der Copolymerisation. Halblogarithmische Darstellung

TO : 2,5 Mol/l

BE : 10^{-2} Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 25 °C

5.4 Die Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymerisation; Vergleich mit der Homopolymerisation

Abb. 5.3 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationsreihe VB IV. Der Kurvenverlauf ist auch hier, wie bei der Homopolymerisation mit Perchlorsäure, S-förmig.

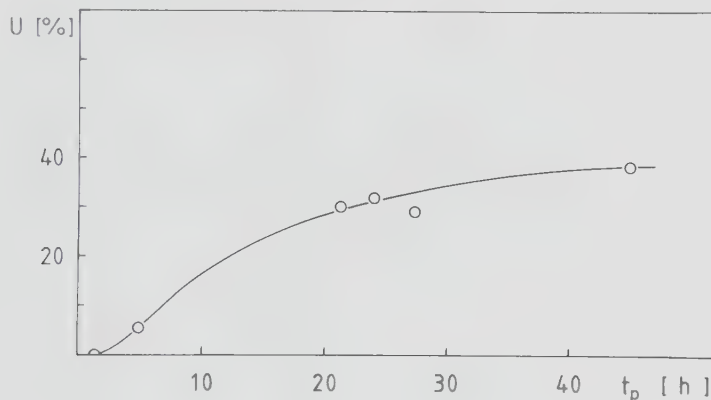


Abb. 5.3 : Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von TO mit 0,36 Mol% BDGE, Reihe VB IV

TO	: 2,5	Mol/l	Lsgm.: CH_2Cl_2
BDGE	: $9,1 \cdot 10^{-3}$	Mol/l	Temp.: 30°C
BE	: $6,3 \cdot 10^{-3}$	Mol/l	

Ein unmittelbarer Vergleich der Kinetik von Homopolymerisation und TO-BDGE-Copolymerisation wurde anhand der Versuchsreihen HB und VB durchgeführt (s. Abb. 5.4). Für beide Versuchsreihen wurden exakt die gleichen Bedingungen eingehalten ($[\text{TO}]_0$: 2,5 Mol/l, $[\text{BE}]_0$: $7,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, Temp. 25°C). Bei der Copolymerisation (VB 1-6) lag in allen Ansätzen eine BDGE-Konzentration von $4,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l vor, also ein sechsfacher molarer Überschuß gegenüber dem Katalysator und 1,8 Mol% bez. auf die eingesetzte Trioxanmenge. Tab. 5.4 gibt einen Überblick über einige Resultate der Polymerisationen.

In der 4. Spalte sind die arithmetischen Mittelwerte der lateralen Kristalldurchmesser, und in der 5. Spalte die experimentell bestimmten Varianzen der Durchmesser angegeben. Auf Induktionsperioden und Keimzahlen wird in Kap. 5.5 eingegangen.

Die auffälligste Veränderung im kinetischen Verhalten der Polymerisation bei Anwesenheit des Vernetzers besteht zunächst einmal in einer drastischen Verlängerung der Induktionsperiode von 1 min, 30 sec auf über 5 Stunden. Während die Ausbeuten bei der Homopolymerisation in den ersten Stunden rasch ansteigen, und nach 20 h ein Umsatz von etwa 50 % erreicht wird, ist der Anstieg der Zeit-Umsatz-Kurve mit Vernetzer nur sehr gering. Der maximale Umsatz liegt hier bei 7 Mol%. Abb. 5.4 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurven der Homopolymerisation und der Copolymerisation.

Der Vergleich macht deutlich, wie stark der Zusatz des Vernetzers die Reaktion hemmt.

Tab. 5.2 : Homopolymerisation von Trioxan (Versuchsreihe HB) und Copolymerisation von Trioxan und Vernetzer (Versuchsreihe VB) mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator

TO : 2,5 Mol/l Lsgm.: CH_2Cl_2
 BDGE: $4,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Temp.: 25°C
 BE : $7,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Probe	t_p [min]	Umsatz Mol% von $[\text{TO}]_0$	$\bar{\Phi}_n$ [μm]	σ^2 [μm^2]
HB 1	1,75	0,012		
2	4	0,054	4,66	1,67
3	10	0,48	10,59	1,57
4	30	4,37	12,4	10,2
5	60	13,01		
6	120	24,53		
8	322	34,50		
9	1410	55,21		
VB 1	420	0,01		
2	506	0,51	5,72	0,17
3	660	0,81	10,24	10,96
4	1071	1,77	11,31	23,72
5	1520	5,79	14,42	17,50
6	2965	6,68	14,09	12,16

Der Anfangsbereich der kinetischen Kurve für die Homopolymerisation ist vergrößert herausgezeichnet, um auch hier den S-förmigen Verlauf der Kurve zu verdeutlichen. Zum Zeitpunkt maximaler Polymerisationsgeschwindigkeit (entspricht dem Wendepunkt einer Zeit-Umsatz-Kurve) beträgt der Materiefluß, der aus der Steigung der Kurventangente im Wendepunkt berechnet werden kann, bei der Homopolymerisation $1,65 \cdot 10^{-2}$ g/min, bei der Polymerisation in Gegenwart des Vernetzers dagegen nur $6,4 \cdot 10^{-4}$ g/min, also um fast zwei Dekaden weniger. Tab. 5.3 faßt die Unterschiede der Kinetik noch einmal zusammen.

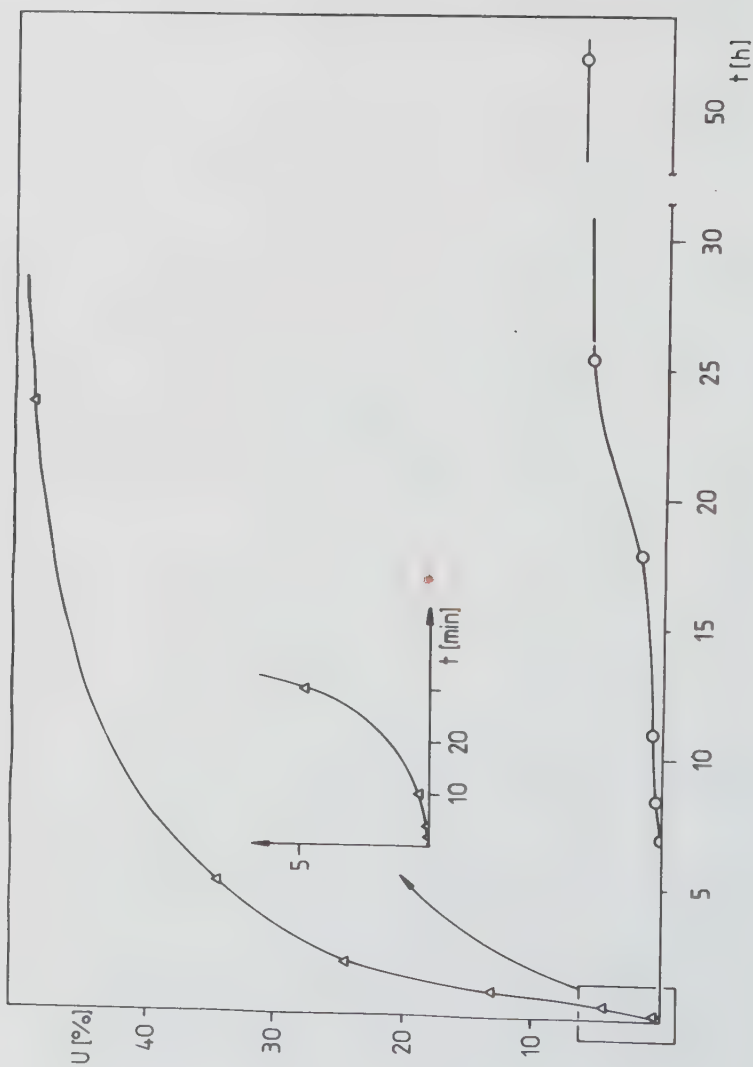


Abb. 5.4 : Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven zwischen der Homopolymerisation (Δ) und der Copolymerisation ($\circ$) mit BDGE. Der Anfangsbereich der Kurve der Homopolymerisation ist in größerem Maßstab herausgezeichnet worden.

Tab. 5.3 : Vergleich zwischen Homopolymerisation und der Copolymerisation mit BDGE und Bortrifluorid-Etherat als Katalysator.
Daten aus den Versuchsreihen HB 1-9 und VB 1-6

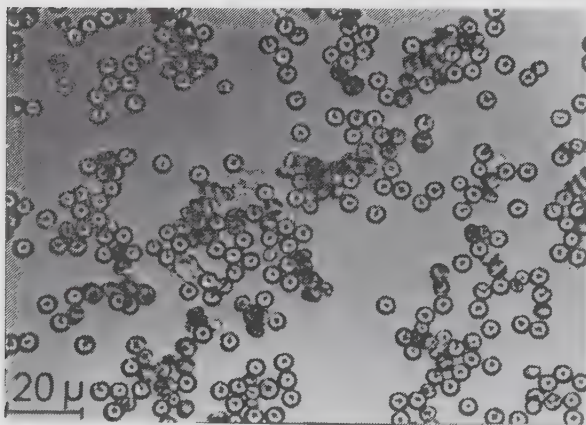
	Homopolymerisation	Copolymerisation mit BDGE
Induktionsperiode t_i [min]	1,5	ca. 350
max. Umsatz [Mol%] von $[TO]_0$	ca. 50 bis 60	7
max. Materiefluß $\dot{M}_{max}$ [g/min]	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Keimzahl [Liter $^{-1}$]	$3,8 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{11}$

5.5 Der Einfluß des Vernetzers auf die Partikelgrößenverteilung und auf die Keimkonzentration

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.5 a bis e zeigen die Kristallgrößenverteilungen während verschiedener Stadien der Copolymerisation (vgl. auch Abb. 5.6). Nach Ablauf der Induktionsperiode haben die Partikel sehr einheitliche Durchmesser, die Verteilung ist darum sehr eng. Dies ist ein augenfälliger Unterschied zur Homopolymerisation mit BE (vgl. Abb. 4.1. a) und weist darauf hin, daß hier heterogene Primärkeimbildung vorliegt.

Nach etwa 1 % Umsatz wachsen einige größere Kristallite schneller. In Abb. 5.5 c erkennt man noch eine größere Zahl kleinerer Partikel, in Abb. 5.5 d und e nicht mehr.

Abb. 5.5 : Lichtmikroskopische Aufnahmen zur zeitlichen
Änderung der Größenverteilung;
Copolymerisation mit BDGE, Serie VB 1-6

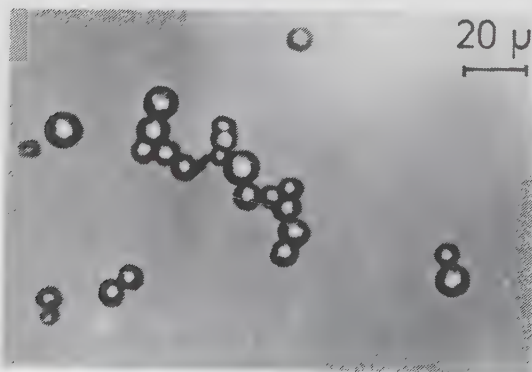


a) VB 2

$U : 0,51 \%$

$\bar{\Phi}_n : 5,72 \mu\text{m}$

$\sigma^2 : 0,17 \mu\text{m}^2$

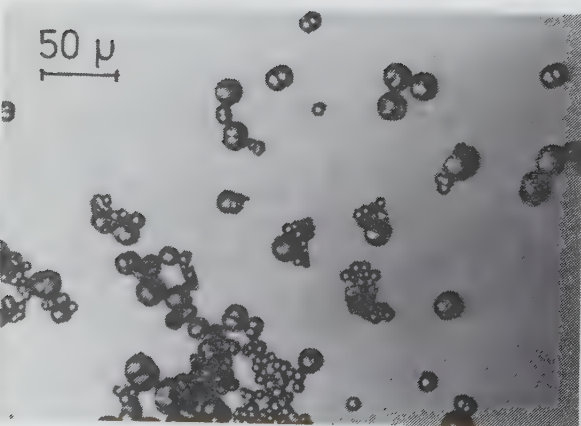


b) VB 3

$U : 0,81 \%$

$\bar{\Phi}_n : 10,24 \mu\text{m}$

$\sigma^2 : 10,96 \mu\text{m}^2$

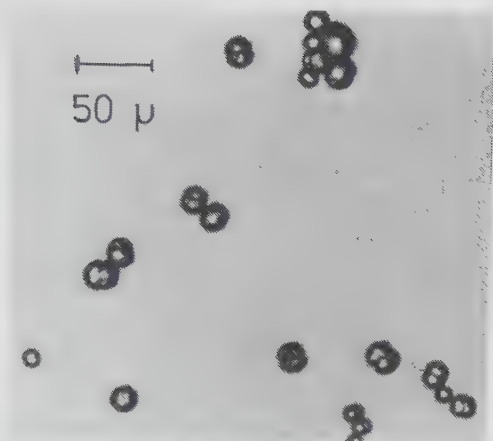


c) VB 4

$U : 1,77 \%$

$\bar{\Phi}_n : 11,31 \mu\text{m}$

$\sigma^2 : 23,72 \mu\text{m}^2$

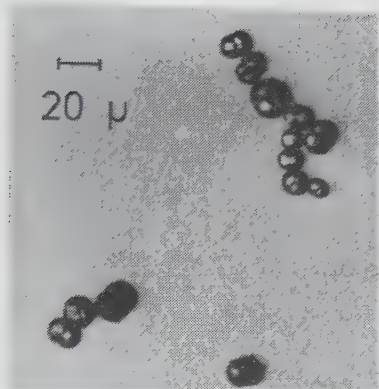


d) VB 5

$U : 5,8 \%$

$\bar{\phi}_n : 14,42 \mu\text{m}$

$\sigma^2 : 17,50 \mu\text{m}^2$



e) VB 6

$U : 6,68 \%$

$\bar{\phi}_n : 14,09 \mu\text{m}$

$\sigma^2 : 12,16 \mu\text{m}^2$

Offenbar liegt hier auch ein Reifeprozess der Kristallpartikel vor, bei dem größere Kristallite auf Kosten der kleineren wachsen.

Zur Untersuchung der Frage, inwieweit der Vernetzer die Zahl der Primärkeime beeinflusst, wurden Polymerisate in bestimmten Volumina Methanol aufgenommen und aus den Suspensionen mit einer Mikroliterspritze wiederum definierte Mengen entnommen. Die Suspensionströpfchen wurden auf Objektträgern mit Feldeinteilung gebracht, und nachdem das Lösungsmittel verflüchtigt war, wurden alle Felder ausgezählt. Für die Homopolymerisation wurde auf diese Weise die Keimzahl bei einem Umsatz von $0,05 \%$ mit $3,8 \cdot 10^{10}$ pro Liter bestimmt, für die Copolymerisation $2,7 \cdot 10^{11}$ pro Liter.

Abb. 5.6 ist eine Darstellung der zeitlichen Änderung der Kristallitgrößenverteilungen als Histogramme.

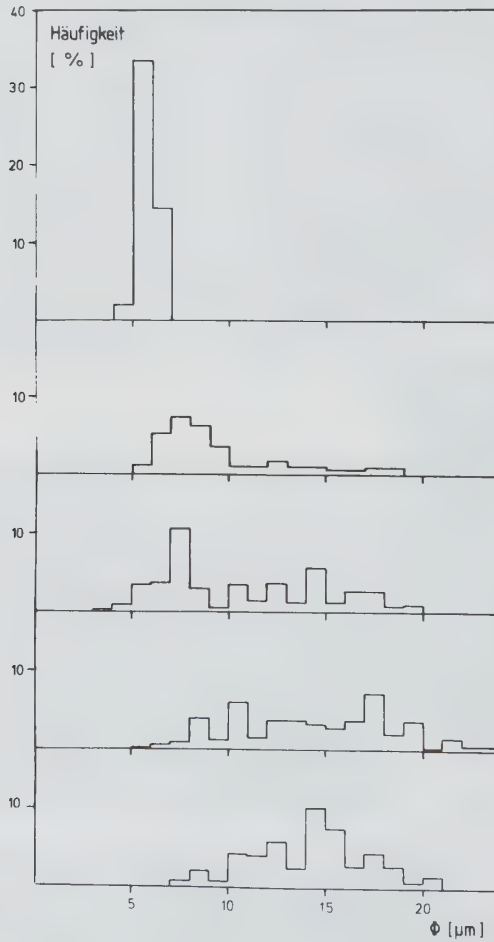


Abb. 5.6 : Histogramme der Kristallitgrößen;
Serie VB, von o.nach u.: VB 2 bis 6

In Abb. 5.7 und 5.8 wird dargestellt, wie die Varianz der Kristallitgrößen mit dem steigenden Umsatz bzw. Mittelwert der Durchmesser zusammenhängt, sowohl für die Homopolymerisation (durchgezogene Linie), als auch für die Copolymerisation (gestrichelte Linie).

Ein direkter Vergleich zwischen den beiden Kristallitgrößenverteilungen ist aber deswegen nicht zulässig, da es sich, wie die morphologischen Untersuchungen zeigten (s. Kap. 5.9), bei den Copolymerpartikeln um Aggregate von Faltlamellen handelt, und nicht um Einkristalle.

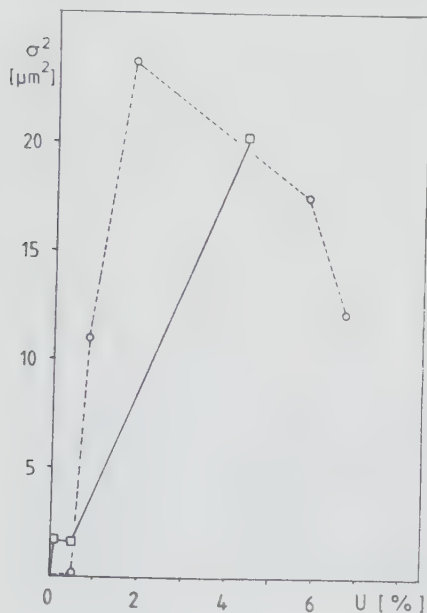


Abb. 5.7 :
Varianz der Kristallgrößenverteilung σ^2 in Abhängigkeit vom Umsatz

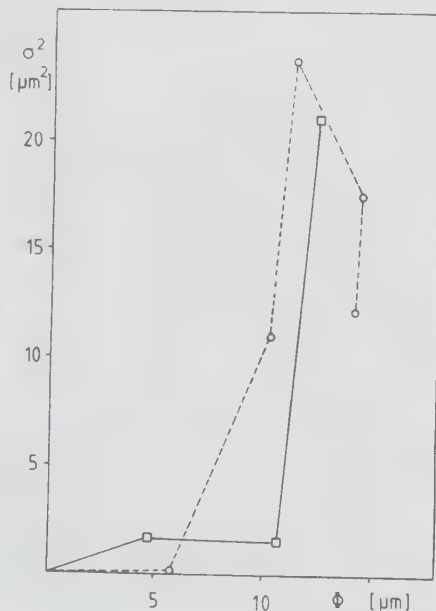


Abb. 5.8 :
Varianz der Kristallgrößenverteilungen σ^2 in Abhängigkeit vom mittleren Durchmesser der Partikel ϕ

Der Einfluß des BDGE auf die Kristallitgrößenverteilung mag u.a. ein Grund sein für die technisch wichtige Bedeutung des BDGE-Zusatzes bei der Massepolymerisation von Trioxan. Es ist bekannt ⁶²⁾, daß zwischen Kristallitgrößen und -größenverteilung und den makroskopischen Eigenschaften eines Polymeren ein Zusammenhang besteht.

5.6 Analyse des Cobausteingehaltes

5.6.1 Vorbemerkung zur Analytik des TO-BDGE-Copolymeren

Aufgrund der Hemmung der Polymerisation bei zunehmendem Vernetzer-Einsatz und wegen der erwünschten Eigenschaften, die man beim technischen Produkt schon durch sehr geringe Zusätze erreicht, wird BDGE bei technischen Polymeren in der Regel mit 0,05 Gew.% eingesetzt. Eine unmittelbare quantitative Analyse ist bei dem geringen Gehalt sehr schwierig.

Bei der Anwendung der Massenspektrometrie stellten wir fest, daß bei 250 °C, wie zu erwarten war, der Abbau des POM in einer Reißverschlußreaktion zu Formaldehyd (m/e 30) stattfindet, wobei diese Reaktion an den Vernetzungsstellen haltmacht. Erst bei 400 °C finden sich dann Fragmente des Vernetzers (bei m/e 55, 57 und 71), dessen Konzentration inzwischen stark angereichert ist ⁶³).

Über den qualitativen Nachweis hinaus lassen sich mit dieser Methode deswegen keine quantitativen Aussagen erhalten. Ein direkter quantitativer Nachweis des BDGE in diesem Konzentrationsbereich wäre theoretisch möglich durch radioaktive Markierung des BDGE und Messung der Radioaktivität des Copolymeren. Allerdings ist die Tritiierung des Moleküls sehr kostspielig, und die Aufreinigung des tritiierten Rohgemisches, die Copolymerisation und die Messung der Radioaktivität erfordern spezielle Laboreinrichtungen, die uns nicht zur Verfügung standen.

Dagegen ist bei nicht zu geringen Konzentrationen eine Analyse mit Hilfe der Kernresonanz möglich.

5.6.2 Analyse mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz

Für Copolymere mit zwei höheren Konzentrationen an Vernetzer wurde der Vernetzer quantitativ bestimmt, indem das Copolymer mit Trifluoressigsäure (TFE) abgebaut wurde und der Gehalt an trifluoracyliertem BDGE NMR-spektroskopisch bestimmt wurde. Es wurde zunächst sichergestellt, daß der Abbau unter Bildung und Veresterung von Formaldehyd und BDGE vollständig gelang. Es zeigte sich bei der separaten Untersuchung von abgebautem Homopolymeren einerseits und verestertem BDGE andererseits, daß sich die Protonenbanden gegenseitig nicht überlagern, und eine eindeutige Zuordnung möglich ist. Die NMR-Spektren der separat untersuchten Komponenten sind im experimentellen Teil abgebildet (s. Abb. 7.1, 7.2 und 7.3). Der BDGE-Gehalt wurde durch Ausmessen der peak-Flächen bestimmt. Die Fehlergrenze dieser Methode liegt bei etwa 10 %, bezogen auf den ermittelten Vernetzer-Anteil.

Bei den Polymerisationen mit 4 bzw. 2 Mol% BDGE-Einsatz wurde der Vernetzeranteil zu 8,8 und 6,5 Mol% ermittelt. Es fällt dabei auf, daß anteilmäßig mehr Vernetzer eingebaut wird, als eingesetzt wird. Da bei den Polymerisationen mit hohem Vernetzeranteil jedoch maximal nur 40 % Umsatz erreicht wird, ist ein solcher bereitwilliger Einbau allerdings vorstellbar.

Wir schließen aus diesem Verhalten, daß der Vernetzer bei geringeren Einsätzen zu 100 % in das Polymere eingebaut wird.

5.7 Der Einfluß des Diepoxid-Gehaltes auf die Dichte und Kristallinität

Die Dichte der Copolymeren wurde an Probenpreßlingen in einem Dichtegradientenrohr bestimmt (s.Exp.Teil). Die Abb. 5.9 zeigt die Abnahme der Dichte in Abhängigkeit vom Molenbruch des BDGE (zur Analyse des BDGE-Gehaltes, (s.Kap.5.6.2)).

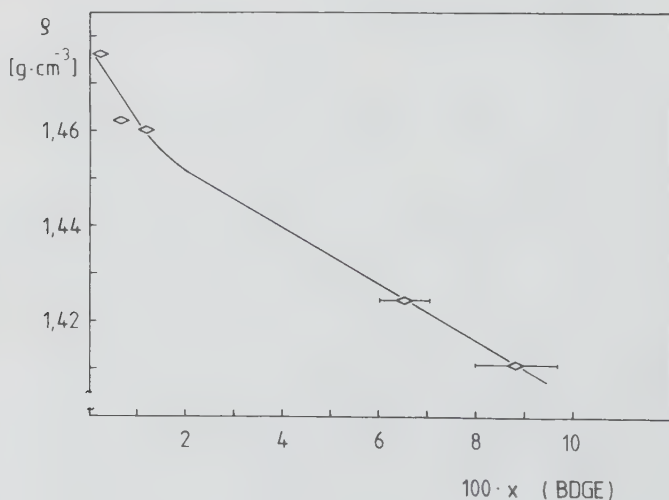


Abb. 5.9 : Die Dichte der TO-BDGE-Copolymeren in Abhängigkeit vom Einbau des BDGE [Mol%], gemessen im Dichtegradienten

Für Trioxan-Copolymere mit kleineren Cobausteinen (Oxyethylen bis Oxybutylen) berichteten Dröschner et al.²⁰⁾, daß die Dichte linear vom Molenbruch der Comonomereinheit abhängt. Für die Steigung der Ausgleichsgeraden finden sie Werte zwischen 0,67 und 1,11.

Die bei TO-BDGE-Copolymeren vorliegenden Meßwerte sind jedoch nicht gut durch eine einzige, durchgehende Gerade

anpaßbar. Offensichtlich gibt es einen Bereich

$0 < X_{\text{BDGE}} < 0,015$, in dem die Abhängigkeit durch Gl. 5.5 beschrieben werden kann.

$$\text{Gl. 5.5} \quad \rho(X_{\text{BDGE}}) = 1,476 - 1,55 X_{\text{BDGE}}$$

und einen Bereich $0,015 < X_{\text{BDGE}} < 0,09$, der der Beziehung folgt:

$$\text{Gl. 5.6} \quad \rho(X_{\text{BDGE}}) = 1,463 - 0,59 X_{\text{BDGE}}$$

Neuere Untersuchungen über die Dichte von Trioxan-Copolymeren bestätigen den gekrümmten Verlauf der $\rho(X_{\text{Comonomer}})$ -Beziehung 18, 64).

Durch die Dichtemessungen läßt sich die Perfektion der Copolymerkristalle charakterisieren. Besteht ein Polymerkristall aus einem amorphen Anteil (Deckfläche mit Kettenenden und Schlaufen) und einem kristallinen Anteil, so ergibt sich der auf die Masse normierte Kristallinitätsgrad α_m bei Kenntnis der Dichte des Amorphen ρ_a und des Kristallinen ρ_c aus der gemessenen makroskopischen Dichte ρ der Probe ("Zwei-Phasen-Modell") ⁶⁵⁾:

$$\text{Gl. 5.7} \quad \alpha_m = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)}$$

Im vorliegenden Fall wurden die folgenden Literaturwerte eingesetzt:

$$\rho_c = 1,490 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad \text{und} \quad \rho_a = 1,324 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad \begin{matrix} 67) \\ 66) \end{matrix}$$

Die Berechnung der Kristallinität nach Gl. 5.7 setzt aber die Annahme voraus, daß tatsächlich 1) ein Zwei-Phasen-Modell angebracht ist und 2) ρ_c und ρ_a unabhängig vom Comonomergehalt sind.

Tabelle 5.4 zeigt den Zusammenhang von Vernetzereinbau und die so berechneten Kristallinitäten. Wie erwartet, nimmt die Störung der kristallinen Struktur mit steigendem Vernetzer-Gehalt zu. In der Probe VB e liegt praktisch die Kristallinität des Homopolymeren vor, während VB a mit 8,8 Mol% BDGE (und damit kurz vor dem Umschlag zur Gelstruktur) nur noch zu etwa 50 % kristallin ist. Offensichtlich verträgt die Kristallstruktur keine größere Störung durch weiteren Einbau.

Tab. 5.4 : Zusammenhang zwischen Vernetzer-Einbau und Kristallinität

Probe	$100 \cdot x_{\text{BDGE}}$	$\rho \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$\alpha_m [\%]$
VB a	8,8	1,411	53,5
VB b	6,5	1,426	63,6
VB c	1,0 *	1,460	83,6
VB d	0,5 *	1,462	84,7
VB e	0,2 *	1,476	92,4

* Unter Annahme, daß der Cobaustein zu 100 % eingebaut wird.

Bei geringeren Vernetzergehalten (<1 %) werden hohe Kristallinitäten berechnet. Ein großer Kristallinitätswert mag die Ursache sein für die ungewöhnlich hohe Formbeständigkeit des fertigen Werkstoffes und ist darum sinnvoll.

Der Kristallinitätswert für den geringsten BDGE-Gehalt liegt jedoch mit 92,4 % ungewöhnlich hoch. Man muß daher schließen, daß die oben genannten Voraussetzungen für dieses Copolymere nicht ganz zutreffen.

5.8 Der Einfluß des Diepoxid-Gehaltes auf Schmelzpunkt und Thermostabilität

Die TO-BDGE-Copolymeren zeigten bei den Messungen mit Hilfe der DSC alle einen einzelnen, endothermen Schmelzpeak mit einer Halbwertsbreite von ca. 5°C . Die Lage des peak-Maximums wurde als Schmelzpunkt für eine bestimmte Aufheizrate definiert. Für jede Probe wurden Schmelzkurven bei vier verschiedenen Aufheizraten aufgenommen. Abb. 5.10 zeigt die Abhängigkeit von T_m vom BDGE-Gehalt. Der Schmelzpunkt des Homopolymeren T_m wurde dann ermittelt, indem durch die Meßwerte eine Gerade gelegt wurde und graphisch auf die Aufheizrate $0^{\circ}/\text{min}$ extrapoliert wurde (s. Abb. 7.4). Demnach beträgt der Schmelzpunkt des Homopolymeren 449 K ($\approx 176^{\circ}\text{C}$).

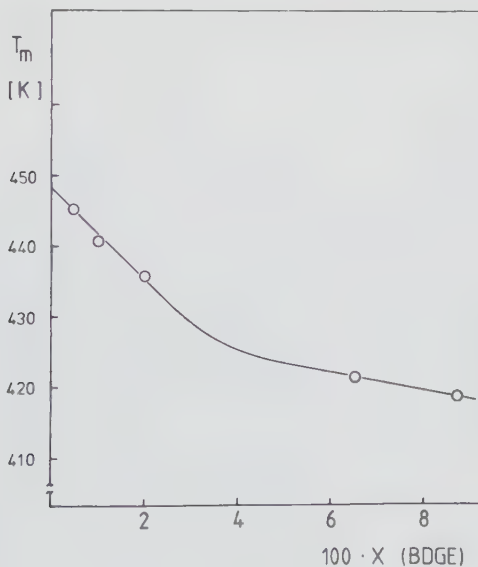


Abb. 5.10 : Schmelzpunkt T_m der TO-BDGE-Copolymeren als Funktion des Molenbruchs der Cokomponente

Für gestrecktkettige "as polymerized" Proben mit Oxyethylen-, Oxypropylen und Oxybutylen-Cobausteinen wurde bei dieser Art der Auftragung jeweils ein Wert von 186°C ²⁰⁾ als Schmelzpunkt des gestrecktkettigen Homopolymeren bestimmt. Es ist überraschend, daß der hier gefundene Schmelzpunkt ca. 10 Grad unter dem Wert für gestrecktkettiges homopolymeres Polyoxymethylen liegt. Er befindet sich damit bei Temperaturen, wie sie für schmelzkristallisierte Proben gefunden wurden ^{66, 67)}. Schmelzkristallisierte Copolymere liegen allerdings nicht in Form von gestreckten Kristallen vor, sondern als Faltkristalle. Die Auftragung (Abb. 5.10) ist damit ein Hinweis auf einen Aufbau der Kristallite, der in Form von Faltlamellen erfolgte.

Im weiteren Verlauf der Kurve wird bei etwa $X_{\text{BDGE}}=0,05$ ein Plateau erreicht. Im linear abfallenden Teil der Kurve ist die Abhängigkeit $T_m(X)$ gegeben durch

$$\text{Gl. 5.8} \quad T_m = 448 (1 - 3,40 \cdot X_{\text{BDGE}}) \quad [\text{K}]$$

Beim Aufheizen im DSC-Pfännchen erfuhren die Proben unterschiedlich starke Gewichtsverluste durch thermische Zersetzung. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Thermostabilität der Proben ziehen. Es wurde beobachtet, daß der Gewichtsverlust nach einmaligem Aufheizen von 40 % bei 0,2 % BDGE auf 4 % bei 8,8 % BDGE abfiel, also die Thermostabilität mit steigendem Einbau der Cokomponente zunimmt.

5.9 Der Einfluß der Cokomponente auf die Kristallmorphologie

Zur Klärung der Frage, welche Form und Größe die Kristalle besitzen, wurden Elektronenmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung benutzt.

5.9.1 Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung

Röntgenkleinwinkel-aufnahmen der Copolymerproben zeigen deutliche Reflexe und weisen damit auf einen inneren Aufbau der Kristalle in Form von Faltslamellen hin. Die Kristalle, die nach kurzen Reaktionszeiten erhalten wurden (Probe VB III-1), lagen in Form eines "cake" weitgehend orientiert vor. Sie konnten mit Hilfe einer Kratky-Kamera untersucht werden. Ihre Faltsperiode betrug $70 \text{ \AA}$.

5.9.2 Das Schmelzverhalten der Copolymeren zu verschiedenen Polymerisationszeiten

DSC-Messungen von Copolymeren der Serie VB 1-6 zeigen, daß der Schmelzpunkt des Copolymeren um $3,5 \text{ K}$ ansteigt, wenn die Polymerisation einen Umsatz von $0,5 \%$ erreicht (s. Abb. 5.11). Nach $0,8 \%$ Umsatz liegt der Schmelzpunkt bei 429 K und ändert sich im weiteren Verlauf der Polymerisation nicht mehr wesentlich. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Faltslamellen zu Beginn der Reaktion noch durch Insertion von Monomeren anwachsen können, aber bereits bei etwa 1% Umsatz ein weiteres Dickenwachstum nicht mehr möglich ist.

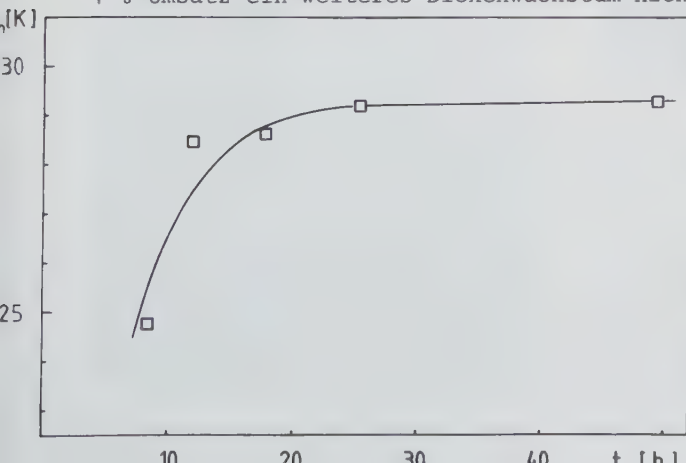


Abb. 5.11 :

Schmelzpunkte T_m der Copolymeren als Funktion der Polymerisationszeit, Versuchsreihe VB 1-6

5.9.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Unter dem Einfluß des Vernetzers entstehen Kristalle, welche nicht mehr sechseckig sind wie bei den Homopolymeren, sondern kreisrund. Abb. 5.12 zeigt eine elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme der Probe VB 1 (Umsatz: 0,01 %). Man erkennt, daß die Kristalle in ihren lateralen Dimensionen relativ homogen sind. Größere Abweichungen vom mittleren Durchmesser, die darauf hindeuten würden, daß auch nach der ersten Keimbildung neue Kristalle entstehen, sind in diesem Stadium der Polymerisation nicht auszumachen.

Die Kristalle wachsen rasch in die Dicke und entwickeln sich zu sphärischen Partikeln.

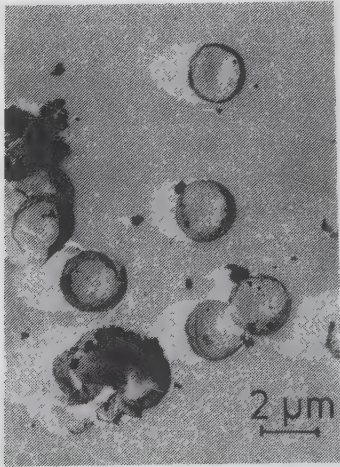


Abb. 5.12 : Kristalle aus dem Anfangsstadium der Copolymerisation mit BDGE und Bortrifluorid-Etherat als Katalysator. Umsatz : 0,01 %

Mit Hilfe des Elektronenmikroskops konnten weitere Hinweise auf die lamellare Struktur gefunden und verschiedene Stadien des Kristallwachstums charakterisiert werden.

Bei niedrigen Umsätzen (bis ca. 1 %) beobachtet man sehr flache Kristalle. Die Kristalle haben nicht mehr nur eine

einzigste Wachstumsspirale, wie im Falle der Homopolymerisation mit Perchlorsäure, sondern deren mehrere (s. Abb. 5.13). Man stellt fest, daß die Spiralen am Kristallrand weit häufiger sind als in der Kristallmitte. Es sollte darum zu erwarten sein, daß der Kristall im weiteren Verlauf der Polymerisation am Rand schneller in die Höhe wächst als im Inneren. Dies wird tatsächlich beobachtet.

Eine besondere auffällige Eigenschaft dieser Kristalle ist, daß sich die Konturen von Wachstumsspiralen auf den darüberliegenden Lamellen abbilden. Dies konnte bei gestreckt-kettigen Einkristallen bisher nicht beobachtet werden und deutet möglicherweise an, daß ausgehend von Schraubenversetzungen relativ flexible Faltlamellen über den Kristall wachsen.



Abb. 5.13 :

EM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes
Probe VB III-1

TO : 2,5 Mol/l

BDGE : $3,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

BE : $6,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Lsgm. : CH_2Cl_2

Temp. : 30°C

Umsatz: 1,1 Mol%

Die Ursache dafür, daß die Kristalle nicht mehr über eine einzige, im Mittelpunkt liegende Schraubenversetzung in die Höhe wachsen wie bei der Homopolymerisation, sondern über mehrere, deren Anzahl zum Rand hin zunimmt, hängt möglicherweise mit der Rolle des Vernetzers als physikalische Verunreinigung zusammen. Koslovskii⁶⁸⁾ konnte zeigen, daß die Anwesenheit von Fremdschubstanzen in einem übersättigten System zu komplexen Versetzungen mit einer Schraubenkomponente führen kann. Abb. 5.14 veranschaulicht diesen Mechanismus. Indem die Front einer wachsenden Kristallschicht (a) ein Fremdpartikel inkorporiert, kann eine Scherung der zur Wachstumsschicht gehörigen Kante auftreten (b). Dabei entsteht eine Stufe. Wenn die Länge der Stufe die Dimension des kritischen Keimes überschreitet, fängt die Stufe an zu wachsen (c,d) und windet sich in Form einer Spirale um das Partikel (e,f).

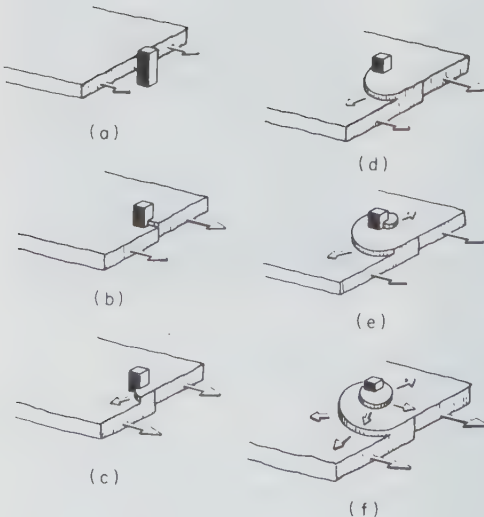


Abb. 5.14

Ausbildung einer komplexen Schraubenversetzung durch Einbau von Fremdpartikeln in den wachsenden Kristall.

Nach Ref. 69

Detailaufnahmen von Kristalloberflächen zeigen manchmal das interessante Phänomen "eingerissener" Lamellen; d. h. man findet Lamellen, die aufgrund irgendeiner mechanischen Beanspruchung einen Riß aufweisen. Dabei werden Molekülbüschel aus den Lamellen herausgezogen (s. Abb. 5.15 und Abb. 5.16). Dieser Riß geht nie tiefer in den Kristall als durch wenige Lamellen, darunter erkennt man immer eine völlig intakte Lamelle. Auch dieses Phänomen weist auf die Struktur eines Kristallaggregates, bestehend aus Faltlamellen, hin.



Abb. 5.15 : EM-Aufnahme
Probe VB IV-3

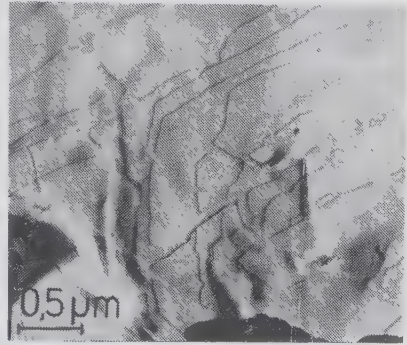


Abb. 5.16 : EM-Aufnahme
Probe IV-6

Bei höheren Umsätzen - Abb. 5.17 zeigt einen Kristall bei einem Umsatz von 20 % - sind die Kristalle schon dicker. Bei dem Kristall in Abb. 5.17 ist ein Stück herausgebrochen. Die Bruchfläche läßt erkennen, daß der Kristall aus Schichten aufgebaut ist. Es kann sich folglich nicht um einen Polymer-Einkristall handeln.

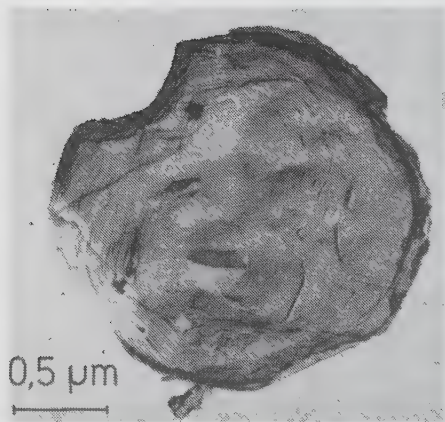


Abb. 5.17 : EM-Aufnahme
Probe VB III-3

TO : 2,5 Mol/l
BDGE : $3,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
BE : $6,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
Lsgm. : CH_2Cl_2
Temp. : 30 °C
Umsatz: 20,5 %
 t_p : 21 h

Schließlich beobachtet man bei den maximal erreichbaren Umsätzen beinahe kugelförmige ("spärolithische") Kristallaggregate mit Trichterbildung. Diese Form ist letztlich typisch für die Copolymerisation mit BDGE. Abb. 5.18 zeigt schematisch verschiedene Stadien im Wachstum der spärolithischen Kristalle im Querschnitt. Die Streifen sollen die Lage der Lamellen andeuten.



Abb. 5.18 : Schematische Darstellung der Entwicklung von spärolithischen TO/BDGE-Copolymer-Kristallen, abgeleitet von elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Querschnitt).
Zu Beginn der Reaktion wächst die Basislamelle in lateraler Richtung. Dabei trifft sie auf Vernetzermoleküle und bildet Schraubenversetzungen aus, die als Keime für das Dickenwachstum des Kristalls wirken. Da die Wahrscheinlichkeit, mit den Vernetzermolekülen zusammenzutreffen, mit der Vergrößerung der lateralen Wachstumsfront zunimmt, wird die Anzahl der Versetzungen zum Kristallrand ebenfalls größer. Im weiteren Verlauf der Polymerisation wächst der Kristall darum am Rand schneller als in der Mitte in vertikaler Richtung (von l. nach r.).

Erreicht die BDGE-Konzentration einen Wert von etwa 10^{-2} Mol/l, so beobachtet man einen etwas anderen Wachstumsmechanismus als das reine Spiralwachstum. Abb. 5.19 zeigt einen Kristall, der bei einem Cobastaueingehalt von $1,8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l gewachsen ist. Man erkennt, daß von der Mitte des Kristalls eine Vielzahl hexagonaler Plättchen fächerartig herauswachsen.

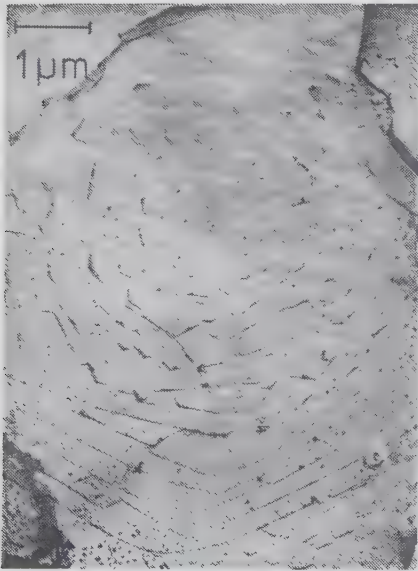


Abb. 5.19 : EM-Aufnahme
Probe VB I-3

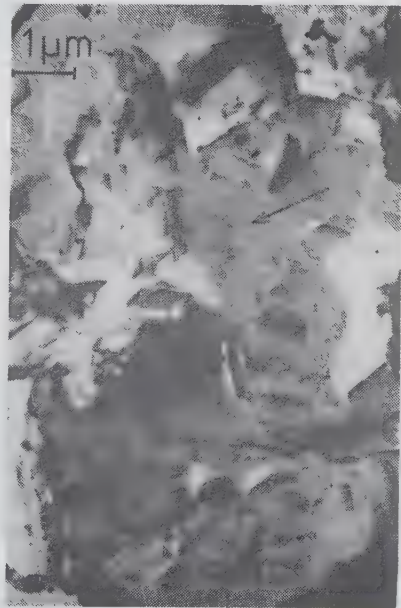


Abb. 5.20 : EM-Aufnahme
Probe VB I-2

Abb. 5.20 macht deutlich, daß diese Plättchen die Ausläufer feiner Verästelungen (s. Pfeile) darstellen, die aus verschiedenen Zentren herauswachsen. Es handelt sich vermutlich um eine Art dendritisches Wachstum.

Das Wachstum über hexagonale Plättchen ändert allerdings nichts am Habitus der sphärolithischen Kristallaggregate, wie Abb. 5.21 a zeigt.

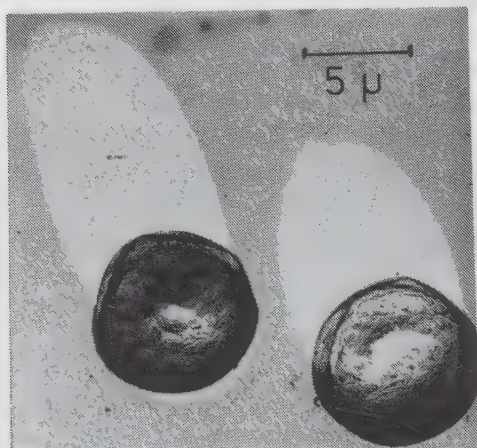


Abb. 5.21 a : EM-Aufnahme, Probe VB IV-6

Abb. 5.21 b stellt eine Detailaufnahme vom Zentrum eines Kristalliten dar. Man blickt in eine trichterförmige Vertiefung und erkennt fächerförmig aufgestellt, lamellare Plättchen.



Abb. 5.21 b : EM-Aufnahme, Probe VB IV-6

5.10 Diskussion des Vernetzeinflusses auf die Trioxanpolymerisation

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann die Wirkungsweise des BDGE wie folgt beschrieben werden:

In gleicher Weise wie andere Comonomere verlängert er die Induktionsperiode, wahrscheinlich ebenfalls durch die Bildung eines löslichen Präpolymeren. Bei einem Einsatz von >5 % BDGE ist die Störung durch erhöhte Vernetzung so groß, daß kein kristallines Polymeres gebildet werden kann.

Andererseits zeigt der Vernetzer auch eine nukleierende Wirkung, indem er die Keimkonzentration zu Beginn der Kristallisationsphase gegenüber der Homopolymerisation um den Faktor 10 erhöht. Die Kristallite haben infolge der heterogenen Keimbildung sehr einheitliche Durchmesser.

Zu Beginn der Copolymerisation bilden sich flache Lamellen. Da der Vernetzer entsprechend Gl. 5.3 die Deckflächen der Lamellen gegenüber der Insertionsreaktion von Trioxan blockiert, können keine gestrecktkettigen Kristalle wie bei der Homopolymerisation und bei der Copolymerisation mit (bifunktionellen) cyclischen Acetalen als Comonomere entstehen.

Trifft die Basislamelle im Laufe ihres lateralen Wachstums auf BDGE-Cluster, entstehen Schraubenversetzungen. Infolgedessen nimmt die Zahl der Versetzungsstellen für einen Kristall nach außen hin zu und der Kristall wächst am Rande schneller in die Höhe als in der Mitte. Aufgrund der Deckflächenvergiftung durch den Vernetzer können sich dabei nur immer wieder neue Faltilamellen ausbilden. Die Kristalle ähneln darum im frühen Stadium der Polymerisation lösungskristallisierten Polymer-Einkristallen.

Die Vorgänge werden in Abb. 5.22 und Abb. 5.18 schematisch dargestellt.

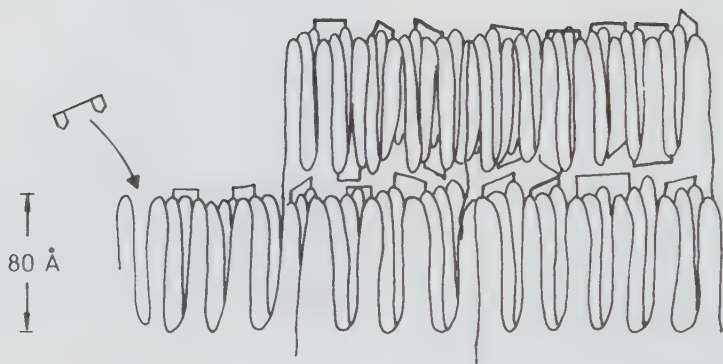


Abb. 5.22 : Schematische Darstellung der Deckflächenvergiftung und des Wachstums bei der TO-BDGE-Copolymerisation

Der Vergleich der lamellaren Struktur der BDGE-Copolymeren mit dem gestrecktkettigen Aufbau ²⁰⁾ der Copolymeren mit kleineren bifunktionellen Cobausteinen zeigt, daß sich diese Copolymeren mit den in Ref.20 beschriebenen nicht in eine Reihe stellen lassen.

Der in Gl. 5.3 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zur Deckflächenvergiftung kann in der Tat herangezogen werden, um die hier beobachtete Morphologie zu erklären.

5.11 Besondere Morphologie der Copolymerkristalle bei veränderten Reaktionsbedingungen

Eine für diesen Katalysator unerwartet regelmäßige Kristallmorphologie wird beobachtet, wenn man TO mit Bortrifluorid-Etherat bis zur ersten Trübung anpolymerisiert und erst dann BDGE hinzugibt. Im Gegensatz zu Perchlorsäure als Initiator wird dabei die Polymerisation nicht unterbrochen. Man beobachtet, daß sich die Trübung langsam verstärkt. Mit dem EM erkennt man, wie in Abb. 5.23 gezeigt, sehr regelmäßige sechseckige Kristalle. Die Kristalle sind in ihren lateralen Dimensionen sehr einheitlich groß ($\phi = 2,3 \mu\text{m}$) und schon verhältnismäßig hoch ($H = 0,7 \mu\text{m}$).

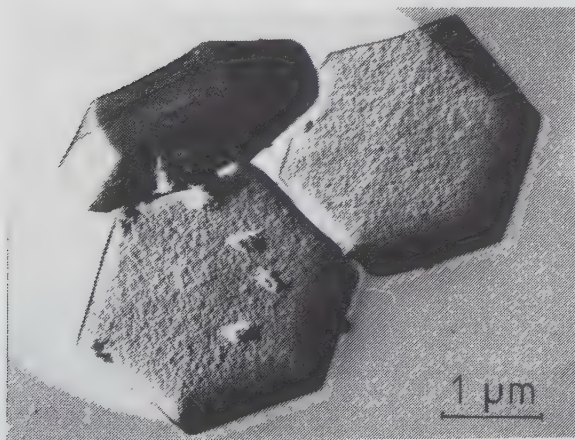


Abb. 5.23 : EM-Aufnahme der Probe VB II a

TO : 2,5 Mol/l

BE : $6,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Bis zur schwachen Trübung anpolymerisiert
(37 min), dann Zugabe des Vernetzers

BDGE: $8,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Polymerisationsabbruch nach weiteren 15 min.

Umsatz: 0,2 %

Die Kristalle unterscheiden sich in ihrem Habitus kaum von den Kristallen, die bei der Homopolymerisation von Trioxan mit Perchlorsäure als Initiator entstehen. Die dort typische Modifikation der Pyramide zur abgeflachten Pyramide findet sich auch hier, wie Abb. 5.24 deutlich zeigt.

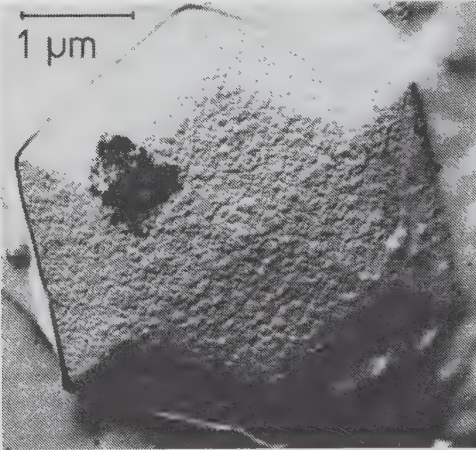


Abb. 5.24 : EM-Aufnahme
Probe VB II a

Auffällig ist weiterhin ein relativ großer Anteil von Zwillingskristallen. Etwa 5 % der Kristalle liegen in der Form vor, wie sie Abb. 5.25 und Abb. 5.26 zeigen.



Abb. 5.25 : EM-Aufnahme
Probe VB II a

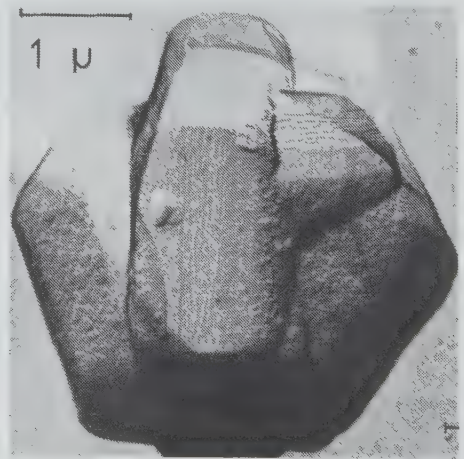
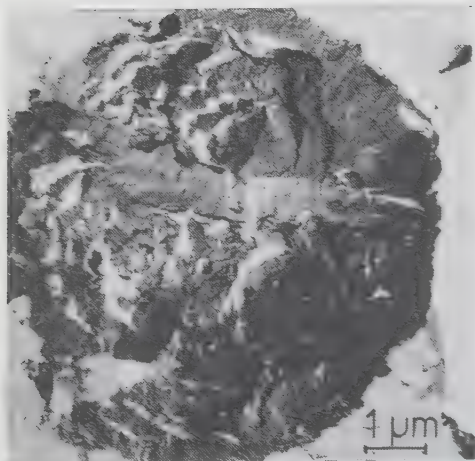


Abb. 5.26 : EM-Aufnahme
Probe VB II a

Die Dicke der Zwillingsaufwachsung entspricht exakt der Höhe H der Basiskristalle, die aus der Schattenlänge bestimmt werden kann. H verhält sich zum Lateraldurchmesser ϕ stets wie $1 : 3,3$.

Die Stirnseiten der Kristalle, die bei den Zwillingen besonders gut zu sehen sind, weisen alle eine auffällige Streifung in Längsrichtung (äquatorial) auf (so z.B. in Abb. 5.26).

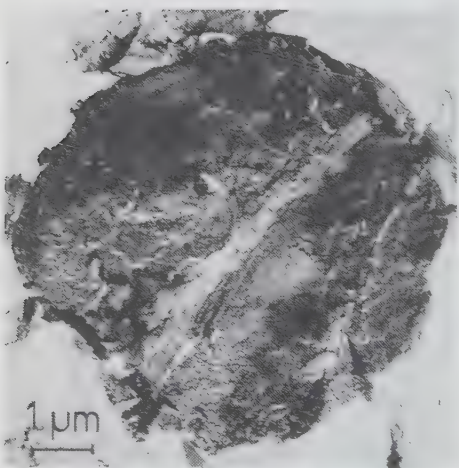
Die Furchung könnte ein Hinweis auf einen schichtweise erfolgenden Aufbau des Kristalls sein. Auf die Streifung bei hexagonalen, prismatischen POM-Kristallen (hergestellt im System $FA/H_2O/H_2SO_4$) hatte bereits Fischer⁷⁰⁾ aufmerksam gemacht und den Aufbau der Kristalle aus gestreckten Ketten in Frage gestellt. Daß dieses Phänomen jedoch nicht mit einem Aufbau des Kristalls aus Faltlamellen zusammenhängt, konnte hier anhand von Scherflächenaufnahmen gezeigt werden. Für diese Präparation wurden die Kristalle zwischen zwei Deckgläschen unter einem schwachen Druck vorsichtig zerrieben und anschließend mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Die Scherflächen der verzwilligten Kristalle (s. Abb. 5.27 a und Abb. 5.27 b) weisen eine **quer** durch den Kristall verlaufende Bruchfläche der Zwillingsaufwachsung auf. Diese zeigt den gestrecktkettigen Aufbau des Kristalls. Die der Bruchfläche entsprechende Kristalldicke H ist im Verhältnis zum Lateraldurchmesser deutlich weniger als $1 : 3,3$. Daraus muß geschlossen werden, daß die Zwillingsaufwachsung im Inneren des Kristalls flacher wird, sich vielleicht konisch verjüngt.



a)

Abb. 5.27 a und b

EM-Aufnahmen von Polymerkristallen der Probe VB II a, die durch Scherung zwischen zwei Glasplättchen teilweise abgebaut sind.



b)

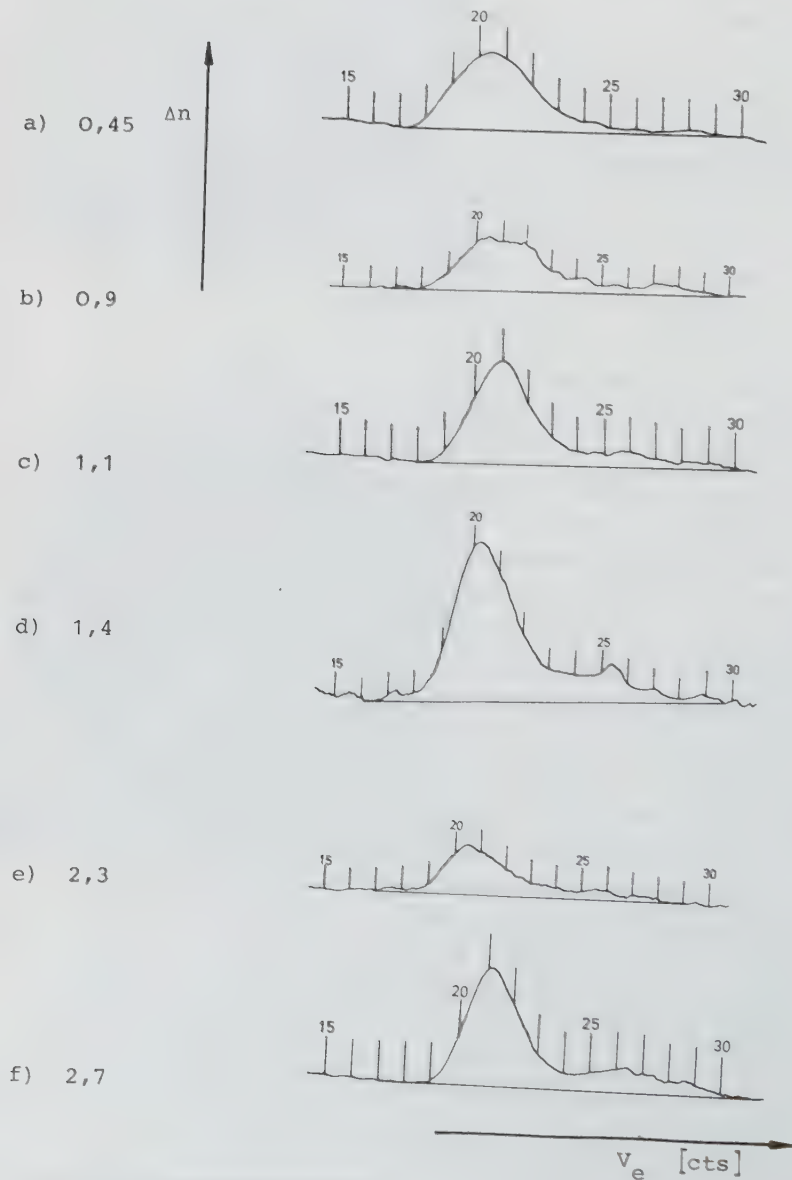
Die Morphologie der beschriebenen Kristallpräparation zusammen mit der in den Scherflächenaufnahmen gestrecktkettigen Struktur unterscheidet sich kaum von der Morphologie von Kristallen, die bei der Homopolymerisation von Trioxan mit dem Initiator Perchlorsäure entstehen. Die Vermutung liegt daher nahe, daß auch das Wachstum dem Mechanismus einer Wachstumsspirale folgt, die ihren Ursprung in der Mitte des Kristalls hat.

6. Vergleich zwischen Kettenlängenverteilung und Kristallitdickenverteilung

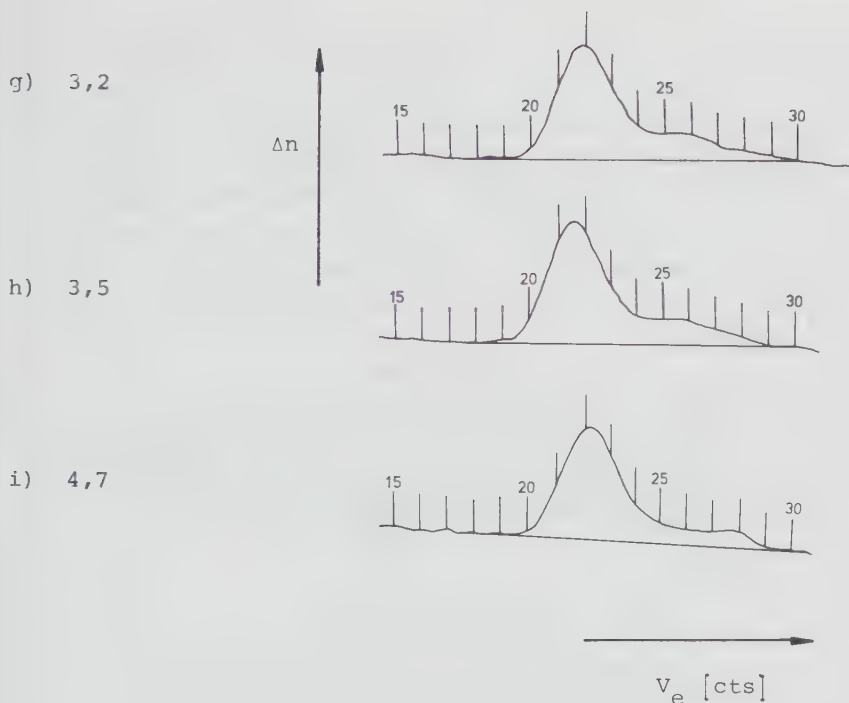
6.1 Gelchromatographie von Polyoxymethylenen

Die Gelchromatographie nimmt unter den analytischen Methoden der Polymerchemie eine Schlüsselposition ein. Zur schnellen Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren ist sie die Methode der Wahl. Allerdings ist die umfangreiche Literatur über GPC-Messungen an Polymeren meist auf Untersuchungen an leichtlöslichen Polymeren beschränkt. Zur gelchromatographischen Untersuchung von schwerlöslichen Polyoxymethylenen ist nur eine Arbeit bekannt ⁷¹⁾. Das hängt mit der Problematik zusammen, für POM ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, welches auch noch den speziellen Anforderungen der GPC-Methode genügt. Nur zwei Lösungsmittel sind bekannt, die POM bei Raumtemperatur lösen, und zwar Hexafluorisopropanol und Hexafluoraceton-Sesquihydrat. Diese Lösungsmittel sind allerdings sehr schwer handhabbar und kostspielig. Außerdem wurde bei Viskositätsmessungen ein teilweiser Abbau des POM beobachtet ⁷²⁾. Sie kommen darum, wenn überhaupt, nur für die schnelle, hochauflösende Ausschlußchromatographie (HPLC) in Betracht. Von den Lösungsmitteln, die POM im Temperaturbereich von 130 bis 150 °C lösen, sind N,N-Dimethylformamid und o-Dichlorbenzol (oDCB) am besten geeignet, da sie leicht zu reinigen sind. Wir konnten zeigen, daß nach Zusatz von 0,1 % Chinolin in oDCB der Abbau der POM-Proben weitgehend unterdrückt werden konnte. Die Abb. 6.1a bis 6.1 i zeigen Gelchromatogramme von Copolymeren mit unterschiedlichen Gehalten an Oxypropylen bzw. Tetraoxocycloundecan als Cobaustein.

Abb. 6.1 : Gelchromatogramme von POM mit unterschiedlichem Gehalt an Oxypropylen ⁺⁾ als Cobaustein. Die Zahlen auf den Elutionskurven geben das Elutionsvolumen in "counts" an (1 cnt entspricht 5 ml). Die Ziffern links von den Chromatogrammen geben den Gehalt an Oxypropylen als Molenbruch (x_{OP}) bezogen auf $-CH_2-O-$ an.



⁺⁾ Copolymerproben von H. P.

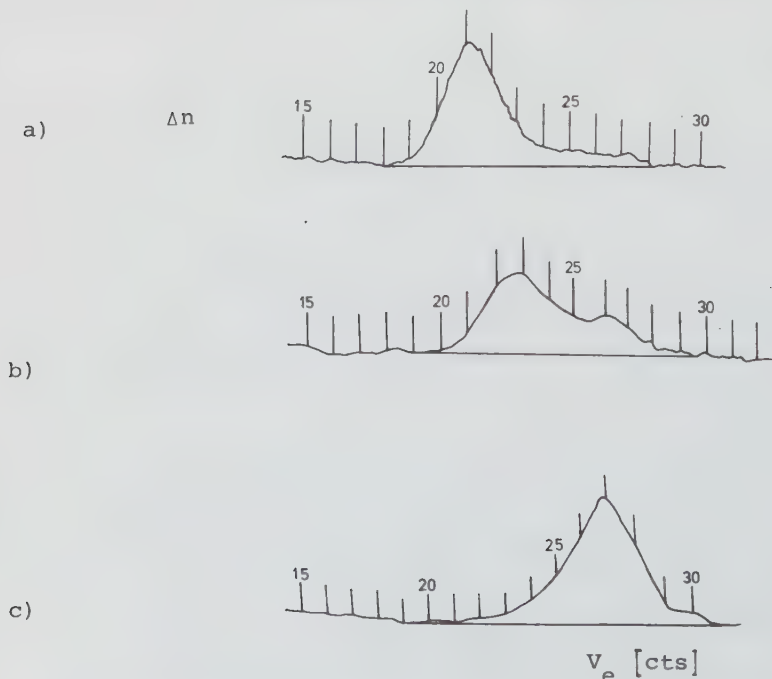


Die gelchromatographischen Kurven der Polyoxymethylene sind bimodal und zeigen daher mehr oder weniger deutlich zwei Maxima. Während sich das erste Maximum einem Molekulargewichtsbereich von etwa 10^4 bis 10^5 zuordnen läßt, entspricht das zweite Maximum einem Oligomerenbereich von 500 bis 2000 Daltons (Eichung s. Exp. Teil).

Es ist bekannt, daß bei der kationischen Polymerisation von Trioxan nicht nur Polyoxymethylene mit einer oder zwei halbacetalischen Hydroxyl-Endgruppen entstehen; vielmehr enthalten die Polymeren meistens eine thermisch stabile Fraktion mit sehr niedrigem Molekulargewicht ($M_{\text{visc.}}$ etwa 1000 bis 3000 ⁷²⁾). Dieser niedermolekulare Anteil kann sich ungünstig auf die erwünschten physikalischen Eigenschaften des POM als Werkstoff auswirken ⁷³⁾. In der technischen Ferti-
gung ist man deshalb bemüht, diesen Anteil vom Endprodukt abzutrennen. Abb. 6.2 c zeigt das Gelchromatogramm einer

niedermolekularen Fraktion, die uns von der Fa. Hoechst zur Verfügung gestellt wurde. Es wird mit den Gelchromatogrammen zweier Copolymerer (Abb. 6.2 a und 6.2 b) verglichen. Diese Copolymeren enthalten 2,8 bzw. 4,5 Mol% 1,3,6,9-Tetracyclooxoundecan (TCUD) als Coabaustein⁺⁾ . Besonders das Copolymere mit 4,5 % TCUD zeigt in seinem Gelchromatogramm ein ausgeprägtes Nebenmaximum. Wie man sieht, stimmt die Lage des Nebenmaximums sehr gut mit der Lage der niedermolekularen Fraktion überein.

Abb. 6.2 a-c : Vergleich der Gelchromatogramme von POM mit 2,8 Mol% TCUD (a) und 4,5 Mol% TCUD als Coabaustein (b) mit einer technischen Oligomerenfraktion (c). Die vertikalen Markierungen auf den GPC-Kurven geben das Elutionsvolumen in counts an.



Bei dem Oligomerenanteil handelt es sich möglicherweise um Makrocyclen, die bereits von Jaacks⁷⁴⁾ diskutiert wurden.

⁺⁾ Copolymerproben von K. Hertwig, Dissertation Freiburg 1979

Ein Mechanismus, nach dem die Bildung makrocyclischer Polyoxymethylene möglich sein sollte, wurde bereits in Gleichung 1.6 und 1.12 formuliert (back-biting). Bei der Diffusion eines Katalysatormoleküls entlang der Kristalloberfläche zur Stufe oder zu einer Frenkel-Kinke könnten gemäß Abb. 6.3 ebenfalls Cyclen mit dem beobachteten Molekulargewicht entstehen.

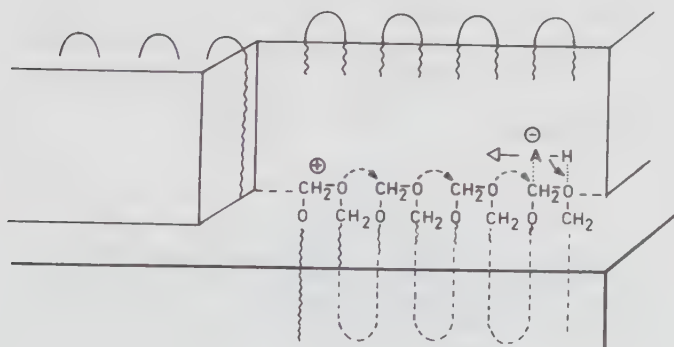


Abb. 6.3 : Bildung von Makrocyclen durch eine intramolekulare Transacetalisierungsreaktion

In Zusammenhang mit der beobachteten bimodalen Molekulargewichtsverteilung der Polyoxymethylene war es von Interesse, die Molekulargewichtsverteilung eines Copolymeren mit der kalorimetrisch bestimmten Kristallitdickenverteilung zu vergleichen.

6.2. Kristallitdickenverteilung aus der Wärmeflußkalorimetrie

Kristalline Polymere besitzen keine einheitliche Kristallitdicke, sondern eine Verteilung von Kristallitdicken. Da der Schmelzpunkt T_m von der Kristallitdicke H abhängt, schmelzen zuerst die kleineren Kristalle und danach die größeren. Die Schmelzkurven der kristallinen Polymeren erstrecken sich daher über einen Bereich von mehreren Grad. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristallitdicke wird von der Thompson-Gleichung beschrieben ⁷⁵⁾ (Gl. 6.1). Da beim Schmelzen der vollkristallinen POM-Copolymeren keine Rekristallisation erfolgt, läßt sich aus einer normalen Schmelzkurve direkt die Kristallitdickenverteilung finden ⁷⁶⁾.

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_m \cdot \rho} \cdot \frac{1}{H} \right) [K]$$

Gl. 6.1

T_m^0 : Gleichgewichtsschmelzpunkt

σ_e : Oberflächenenergie

Δh_m : Schmelzenthalpie

ρ : Dichte

H : Kristallitdicke

Um die Verteilung der Kristallitdicken zu bestimmen, wurde von der Probe mit 4,5 Mol% 1,3,6,9-Tetracyclooxoundecan eine normale Schmelzkurve mit einer Aufheizrate von 2,5 °/min aufgenommen (s. Abb. 6.4). Mit dieser geringen Aufheizrate sind nur geringe Überhitzungseffekte zu erwarten, die, wie unten beschrieben, durch einen Vergleich mit der Schmelzkurve von Indium weitgehend korrigiert werden können.

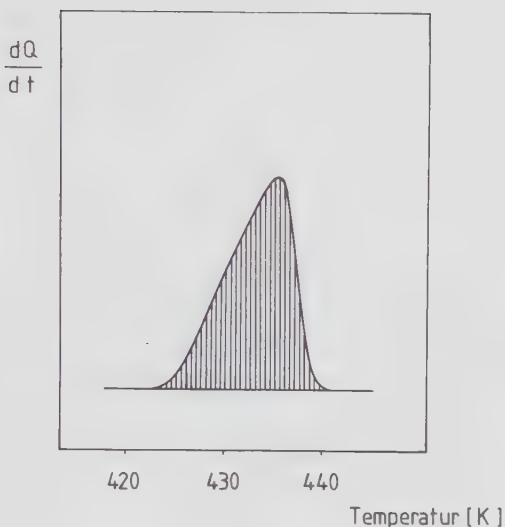


Abb. 6.4 : DSC-Kurve eines Copolymeren mit 4,5 Mol% TCUD, Aufheizrate 2,5 °/min. Der Schmelzpeak ist in äquidistante Intervalle aufgeteilt worden, mit Hilfe derer die Transformation der Schmelzkurve auf die reziproke Skala der Kristallgrößen durchgeführt wird.

Das Kurvenende ergibt $T_m^{\circ} = 440,8 \text{ K}$.

Um die reale Breite des peaks in eine ideale Breite umzuformen, wurde eine Vergleichsmessung mit Indium durchgeführt. Die extrapolierte Breite des Indium-peaks (0,3 K) wurde von T_m° subtrahiert und so mit $T_m^{\circ} = 440,5 \text{ K}$ erhalten. T_m° wurde als Schmelzpunkt für unendlich dicke Kristalle definiert (Gleichgewichtsschmelzpunkt). Die Breite des Indium-peaks hat ihre Ursache in Verzögerungen bei der Messung (Wärmeleitung, Wärmeübergang, Wärmedurchgang sowie Trägheit des Schreibers)⁷⁷⁾. Insbesondere hängt die Breite des Indium-peaks von der Aufheizrate ab, so daß sie bei langsamem Aufheizen kleiner wird. Aus der Schmelzkurve wird zu jedem T_m die Höhe h (Ordinatenwert eines Punktes auf der DSC-Kurve) gemessen und die

entsprechende Kristallitdicke H entsprechend Gleichung 6.1 mit den folgenden Werten ausgerechnet :

$$\begin{aligned} T_m^0 &= 440,5 \text{ K} \\ \sigma_e &= 39 \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^2 \quad (78) \\ \Delta h_m &= 197 \text{ J/g} \\ \rho &= 1,42 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Bei der Umrechnung der DSC-Kurve in die Kristallitdickenverteilung muß beachtet werden, daß der Gewichtsanteil der Kristallite, die bei der Temperatur $T_{m\ i}$ schmelzen, nicht proportional zur Höhe h_i der DSC-Kurve an der Stelle $T_{m\ i}$ sein kann. Er ist vielmehr proportional dem Flächenintervall F_i , das gegeben ist durch

$$\text{Gl. 6.2} \quad F_i = h_i \cdot \Delta H \quad H : \text{Kristallitdicke}$$

wobei:

$$\text{Gl. 6.3} \quad \Delta H = H_{T_{m\ i+I}} - H_{T_{m\ i}}$$

Für die Umrechnung wurde die DSC-Kurve in 40 äquidistante Intervalle F_i' aufgeteilt, $F_i' = h_i \cdot \Delta T_m$ und die Gewichtsanteile der Kristallite nach Gl. 6.1, 6.3 und 6.2 berechnet. Trägt man die Gewichtsanteile als $100 \cdot F_i / \sum F_i$ auf, so erhält man die normierte Verteilungskurve.

Abb. 6.5 zeigt die Verteilungskurve der Kristallitdicken des untersuchten Copolymeren (gestrichelte Linie).

6.3 Vergleich von Kristallitdickenverteilung und Kettenlängenverteilung eines POM-Copolymeren

Für die Umrechnung der gelchromatographischen Elutionskurve (s. Abb. 6.2 b) in die Kettenlängenverteilung gilt prinzipiell die gleiche Überlegung wie bei der Umrechnung der DSC-Meßkurve in die Kristallitdickenverteilung.

Zunächst wurde das Elutionsdiagramm in 40 äquidistante Flächenintervalle $F_i' = h_i \cdot \Delta V_{e i}$ aufgeteilt. Die Häufigkeit der Kettenlänge l_i ist proportional dem Flächenintervall

$$F_i = h_i \cdot \Delta l, \quad (l : \text{Kettenlänge})$$

und wird wieder als $100 \cdot F_i / \sum F_i$ aufgetragen.

Die Molekulargewichte wurden aus der Eichbeziehung für Polyoxyethylene abgeleitet, sie wurden dann umgerechnet auf die Länge der POM-Helix mit dem entsprechenden MG.

Abb. 6.5 zeigt die Kettenlängenverteilung (durchgezogene Linie) und die Kristallitdickenverteilung aus der DSC-Kurve derselben Copolymerprobe.

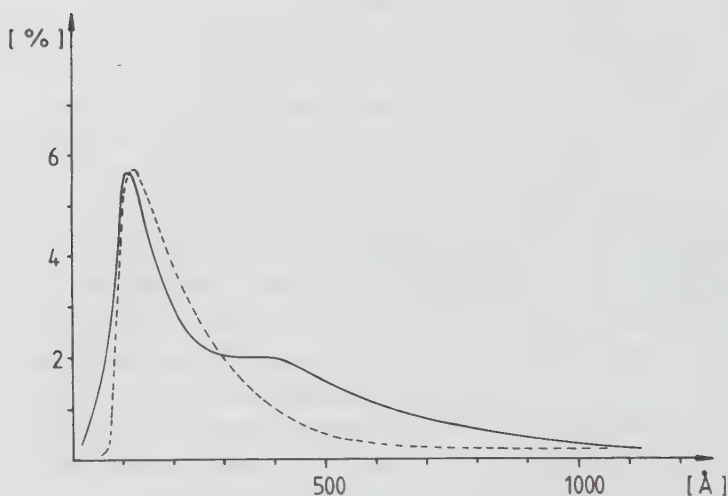


Abb. 6.5 : Kristallitdickenverteilung (gestrichelt) und Helixlängenverteilung (durchgezogene Linie) eines Trioxan-Copolymeren mit 4,5 Mol% TCUD als Cokomponente

Der Vergleich in Abb. 6.5 zeigt nur eine teilweise Übereinstimmung der beiden Verteilungen. Ein signifikanter Anteil von längeren Molekülen muß demnach in dünneren Lamellen gefaltet vorliegen. Der Oligomerenbereich der Kettenlängenverteilung mit den mutmaßlichen Makrocyclen läßt sich jedoch - innerhalb der Grenzen der angewandten Methode - auf die Kristallitdickenverteilung abbilden.

7. Experimenteller Teil : Ausführung der Versuche

7.1 Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

1,3,5-Trioxan wurde über einer Kalium/Natrium-Legierung 2 - 3 Tage unter Rückfluß in einer Stickstoffatmosphäre gekocht und anschließend über eine 1 m Raschigkolonne destilliert.

Dichlormethan (p. a. Merck) wurde 3 Tage über LiAlH_4 in einer Umlaufdestille gekocht und anschließend unter Stickstoff destilliert.

Wasserfreie Perchlorsäure wurde durch Destillation eines Gemisches aus 5 Volumenteilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Volumenteil 70%iger wässriger Perchlorsäure (Fa. Merck) dargestellt. Die Schliffe der Apparatur wurden mit konz. Schwefelsäure abgedichtet, da die wasserfreie Säure nicht mit organischem Material in Berührung kommen darf. Mit der wasserfreien Perchlorsäure wurde sofort eine Verdünnungsreihe in Methylenchlorid mit definierten Konzentrationen hergestellt. Die Lösungen wurden innerhalb weniger Stunden für die Initiierung eingesetzt, da sie sich nicht lange ohne Zersetzung aufbewahren lassen.

Bortrifluorid-Etherat von Merck wurde direkt eingesetzt.

1,4-Bis-(2,3-epoxypropyloxy)-butan wurde uns von der Fa. Hoechst zur Verfügung gestellt. BDGE wurde im Vakuum bei 10^{-3} Torr über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Die Reinheit wurde gaschromatographisch überprüft.

7.2 Durchführung der Polymerisationsversuche

Die Polymerisationen erfolgten in 50 - 100 ml Rundkolben, die mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit dest. Wasser gespült und bei 130 °C getrocknet wurden. Die Rundkolben wurden mit einem Dreiwegehahn verschlossen, der am oberen Ende mit einer Siliconkappe versehen war, und im Ölpumpen-Vakuum mit nichtleuchtender Bunsen-Flamme ausgeheizt. Nach dem Abkühlen unter Reinststickstoff wurde durch diese Kappe eine Lösung von TO in Dichlormethan (frisch destilliert) eingespritzt, gegebenenfalls das unverdünnte Comonomere in verschiedenen molaren Verhältnissen eingesetzt und dann die Initiatorlösung hinzugegeben. Darauf wurde etwa 30 sec gerührt und das Reaktionsgefäß in einen Thermostaten gestellt. Die Polymerisationen wurden mit einer 1%igen Lösung von Triethylamin in Methanol abgebrochen.

Nach dem Abfiltrieren wurde das pulverförmige Polymere mehrmals mit Dichlormethan und Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Bestimmung der Keimzahl

Die Polymerisationsansätze wurden unmittelbar beim Auftreten der ersten Trübung durch Zugabe des Inhibitors abgebrochen, die Suspensionen in D 4-Fritten filtriert und sorgfältig mit Methanol in einem 100 ml Meßkolben gespült, der dabei exakt bis zur obersten Markierung aufgefüllt wurde. Der Zylinder wurde dann mit einer Gummikappe verschlossen und mehrmals gekippt bis anzunehmen war, daß die disperse Phase vollständig gleichmäßig verteilt war. Aus dem Volumen wurden mit einer Mikrospritze genau 2 µl der Suspension entnommen und auf einen Objektträger mit Feldeinteilung aufgebracht. Die Belegung der Felder wurde unter dem Lichtmikroskop ausgezählt.

7.3 Charakterisierung der Polymerisate

7.3.1 NMR-Analyse

Die NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-Spektrometer des Typs JNM-PM X 60 aufgenommen.

Zunächst wurde sowohl BDGE als auch ein homopolymeres POM in separaten Schliffreagenzgläsern mit TFE unter Abbau gelöst. Dabei wird das Polymere vollständig abgebaut und verestert, wobei kein FA entweichen konnte. Die Beendigung des Umsatzes ließ sich dadurch zeigen, daß NMR-spektroskopisch keine Veränderung der Resonanzintensitäten mehr feststellbar war.

Abb. 7.2 zeigt das vollständig veresterte BDGE mit der Zuordnung der Protonen.

Abb. 7.3 zeigt das NMR-Spektrum des abgebauten Homopolymeren mit den Protonenbanden der Trifluoracetate des Formaldehyds und geringen Anteilen von oligomeren Diacetaten.

Die Banden der beiden Abbauprodukte überlagern sich nicht.

In Abb. 7.1 ist das NMR-Spektrum einer abgebauten Copolymerprobe (VB a) abgebildet. Der Anteil der peak-Flächen, bezogen auf den Protonenanteil des Cobausteins, wurde ermittelt, indem die peak-Flächen planimetrisch vermessen wurden und durch die Protonenzahl dividiert wurden.

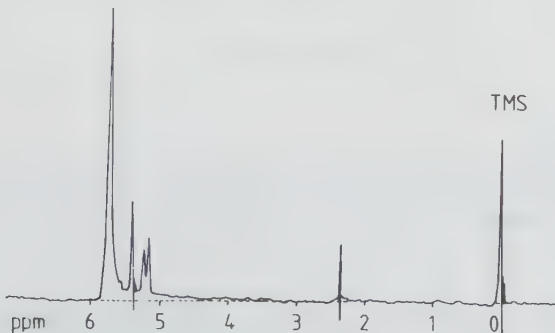


Abb. 7.1 : NMR-Spektrum der Probe VB a mit $[\text{BDGE}]_0$:

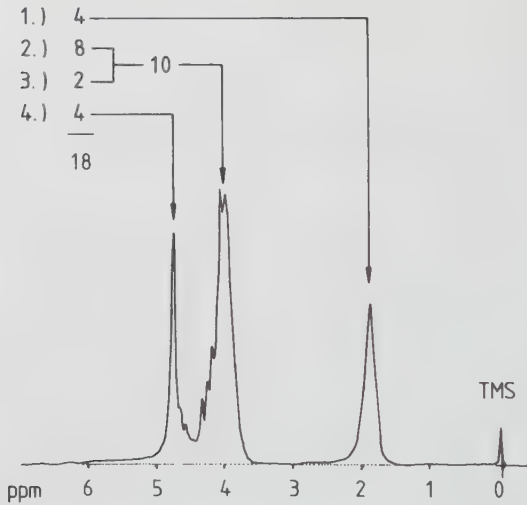


Abb. 7.2 : NMR-Spektrum des in TFE abgebauten und veresterten BDGE. Die Protonennummern und die Protonenanzahl beziehen sich auf die Protonen des veresterten BDGE :

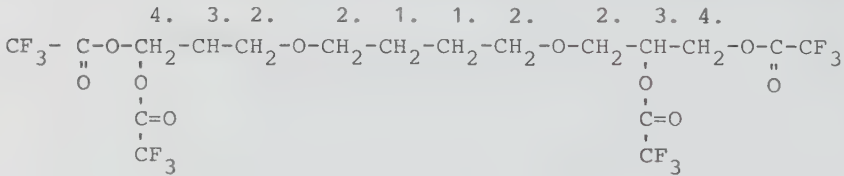


Abb. 7.3 : NMR-Spektrum eines in TFE abgebauten homopolymeren POM. Die Banden stammen von den Diacetaten der Trifluoressigsäure mit Formaldehyd und geringen Anteilen oligomerem POM.

7.3.2 DSC-Messungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Differentialkalorimeter des Typs DSC-2 der Fa. Perkin-Elmer bestimmt. Die Proben-einwaagen lagen zwischen 0,2 und 0,5 mg. Zur Eichung wurde Indium und Zinn verwendet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Copolymeren erfolgte durch Extrapolation der Schmelz-punkte verschiedener Aufheizraten auf die Aufheizrate 0. Abb. 7.4 zeigt die Bestimmung der Schmelzpunkten durch graphische Extrapolation und Korrektur mit Indium.

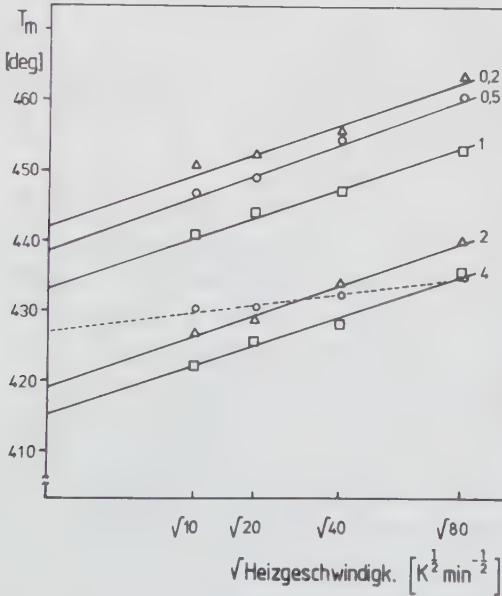


Abb. 7.4 : Bestimmung der Schmelzpunkte von Copolymeren der Reihe VB a-e. Die Zahlen an den Geraden geben die jeweiligen Ausgangskonzentrationen von BDGE in % an. In-Eichung : ...o...

7.3.3 Dichtebestimmungen

Die Dichte wurde an Probenpreßlingen von Polymeren in einem Dichtegradientenrohr bei 25 °C bestimmt.

Die Flüssigkeitskomponenten waren n-Heptan und Tetrachlorkohlenstoff, in denen die Polymeren weder quellen noch sich lösen. Der Gradient erstreckte sich von ca. 1,40 bis 1,50 g·cm⁻³, die Meßgenauigkeit beträgt dabei etwa 0,001 g·cm⁻³. Die Eichung erfolgte mit Glaskugeln bekannter Dichte. Damit keine zu niedrigen Dichtewerte durch Hohlräume zwischen den Kristallen entstehen, also die Probe möglichst homogen wird, wurden die Proben mit einer I.R.-Presse bei einer Belastung von 250 kg·cm⁻² unter Vakuum gepreßt.

7.3.4 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen entstanden an einem Photomikroskop "III" der Fa. Zeiss.

7.3.5 Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Siemens Elmiskop 1 b und einem Philips EM 400 durchgeführt. Eine Suspension der Kristalle in Methanol wurde auf den Objektträger aufgetropft und gleichmäßig verteilt. Der Objektträger wurde dann unter einem Winkel von 20 ° mit Kohle/Platin schrägbedampft, anschließend wurde unter einem Winkel von 90 ° ein Kohleträgerfilm aufgedampft. Der Film wurde in konz. Salzsäure vom Objektträger abgeschwemmt, wobei sich das POM gleichzeitig zersetzte. Der auf der Oberfläche schwimmende Film wurde auf eine Wasseroberfläche überführt und von dort auf Kupfernetzchen aufgenommen und im EM betrachtet.

Es handelt sich darum bei allen Abbildungen von EM-Bildern in dieser Arbeit um Bilder von Oberflächenabdrücken.

7.3.6 Röntgenkleinwinkelstreuung

Langperioden wurden mit einer photographischen Kratky-Kamera der Länge 250 mm mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung, bzw. mit einer Kamera vom Kiessig-Typ mit der Länge 400 mm gemessen.

7.3.7 Gelchromatographie

Für die Messungen stand ein älterer Prototyp des Modells 200 der Firma Waters (s. Abb. 7.5) zur Verfügung, der laut Betriebsanleitung für Betriebstemperaturen bis 150 °C ausgelegt ist.

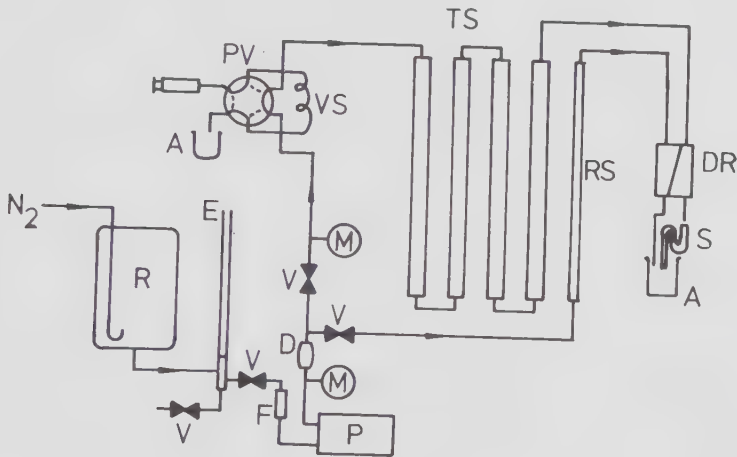


Abb. 7.5 : Fließschema des Gelchromatographen (Waters 200)

- R : Lösungsmittel-Reservoir
- V : Nadelventile
- E : Entgaser
- F : Filter
- D : Pulsationsdämpfer
- P : Kolbenpumpe
- M : Druckmesser
- VS: Ventilschleife
- PV: 6-Wege-Ventil zur Aufnahme der Probe
- A : Auffangglas
- TS: Trennsäulen
- RS: Referenzsäule
- DR: Differentialrefraktometer
- S : Syphon

Im Dauerbetrieb bei 150 °C offenbarten sich allerdings einige Schwachstellen der Apparatur. Besonders Materialermüdungserscheinungen, z. B. bei Dichtungen im Bereich der Pumpe

und des Differentialrefraktometers oder bei den Nadelventilen, führten - in Zusammenarbeit mit den Werkstätten - zu neuen Überlegungen der Optimierung dieser Apparaturteile.

Ein wesentlicher Fortschritt wurde erzielt, indem die hitzeempfindlichen Cadmium-Sulfid-Zellen des Differentialrefraktometers von der optischen Bank mittels Asbestschichten thermisch isoliert und durch den Kontakt zu einem thermostatisierbaren Aluminiumblock bei niedrigen Temperaturen gehalten (ca. 40°C) wurden. Die Zeichnung in Abb. 7.6 zeigt die Modifizierung des Refraktometerteils.

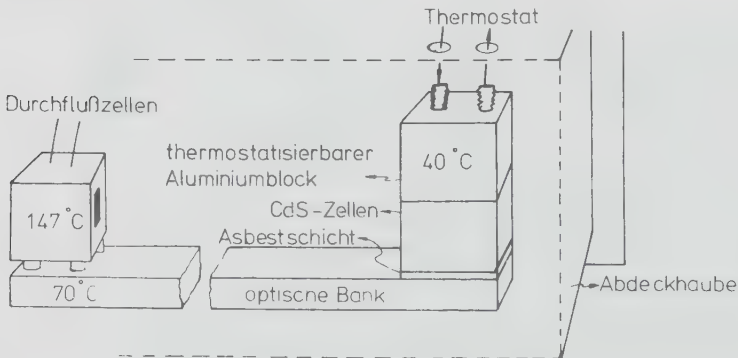
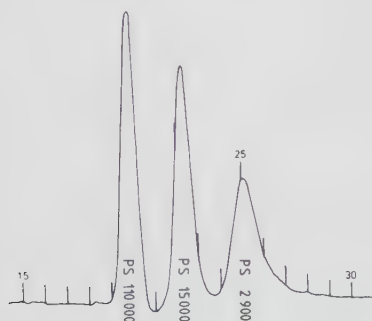


Abb. 7.6 : Schematische Zeichnung zur Thermostatisierung der CdS-Zellen im Differentialrefraktometer. Die Durchflußzellen, deren Temperatur 147°C betragen mußte, wurden mit Abstandshaltern aus Vulkanfiber von der optischen Bank getrennt. Dadurch konnte die Temperatur der opt. Bank von ca. 100 auf 70°C gesenkt werden. Die empfindlichen CdS-Zellen, deren Temperatur bei maximal 80°C liegen darf, wurden mit einer Asbestschicht von der opt. Bank isoliert und zusätzlich mit einem thermostatisierbaren Aluminiumblock verschraubt, dessen Temperatur bei ca. 40°C lag.

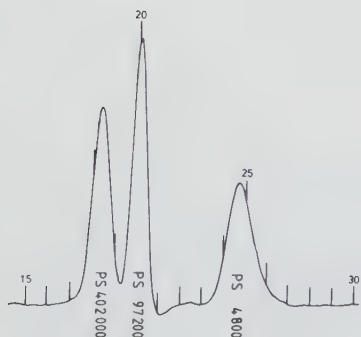
Nachdem sich herausstellte, daß mit selbstgepackten Säulen größerer Porosität der Druckabfall der hintereinandergeschalteten Säulen zu groß wird, wurden fertiggepackte Säulen

der Fa. Toyo Soda installiert. Mit den vier Trennsäulen der Porosität 250 Å, 1500 Å, 10 000 Å und 100 000 Å wurden Eichkurven mit den verfügbaren Polystyrol- und Polyethylenglykol-Standards aufgenommen. Die Abb. 7.7a und 7.7b vermitteln einen Eindruck von der Trennleistung der Säulen. Es handelt sich um Auftrennungen von Gemischen verschiedener Eich-Polystyrole bei 147 °C.



a) Abb. 7.7a und b

Beispiele für die Auftrennung eines Gemisches verschiedener Eichsubstanzen (Polystyrole) bei 147 °C



b)

Mit den Standards wurde je eine Eichkurve für die Polystyrole und eine für die Polyethylenoxide aufgestellt (s. Abb. 7.8). Bei allen Messungen betrug die Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels 1 ml/min. Mit dem Probenaufgabeventil wurden jeweils exakt 2 ml der 0,25 bis 1%igen Probenlösungen auf den Säulenkopf injiziert. Die Betriebstemperaturen der Einheiten entlang der Lsgm.-Linie waren: Entgaser 150 °C, Probenaufgabeventil 147 °C, Säulen 147 °C, Differentialrefraktometer 147 °C und Syphon 147 °C. Das Lösungsmittel (o-Dichlorbenzol) enthielt 0,1 % Chinolin, um evtl. im POM eingeschlossenen Katalysator zu neutralisieren. Lösungsmittel tank und Entgaser wurden ständig mit Reinststickstoff durchspült, um Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff fernzuhalten. Im Lösgm. gelöster Sauerstoff kann - insbesondere bei hoher Temperatur - beträchtlich zum Abbau des POM beitragen, während geringe Wasseranteile schon zu einer Instabilität der Basislinie des empfindlichen Differentialrefraktometers führen. Das verwendete Diff.-refraktometer kann Unterschiede im Brechungsindex von 10^{-6} RI-Einheiten registrieren.



Abb. 7.8 : Eichkurven für Polystyrolstandards (-x-) und für Polyethylenoxidstandards (-o-)

Lsgm. : o-Dichlorbenzol

Temp. : 147 °C

Literaturverzeichnis

- 1) H. Staudinger, "Die hochmolekularen organischen Verbindungen", J. Springer, Berlin 1932, S. 224-286
- 2) S. Okamura, K. Hayashi u. Y. Kitanishi, J. Polym. Sci., 58, 925 (1962)
- 3) A. Munoz-Escalona u. G. Wegner, Makromol. Chem. 149, 197 (1971)
- 4) V. Jaacks u. W. Kern. Makromol. Chem. 62, 1 (1963)
- 5) E. I. Du Pont de Nemours & Co. (R.N.Mc Donald)
AP 2768994 (1954)
EP 770717 (1954)
- 6) Celanese Corp. of America (C.T.Walling, F.Brown, K.W.Bartz) AP 3027352 (1960)
- 7) Hoechst AG (K.Gutweiler et al.) BRD O.S. 495656 (1961)
- 8) K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler und H. D. Hermann, Kunststoffe 54, 410 (1964)
- 9) M. Jaffe u. B. Wunderlich, Kolloid Z.Z. Polym. 215-218, 203 (1967)
- 10) P. H. Geil, "Polymer Single Crystals", Interscience Publ. New York, 1963
- 11) G. Wegner, Chimia 28, 475 (1974)
- 12) G. Wegner, E. W. Fischer u. A. Munoz-Escalona, Makromol. Chem. Supl. 1, 521 (1975)
- 13) L. Leese u. M. W. Baumber, Polymer 6, 269 (1965)
- 14) M. Iguchi, H. Kanetsuna u. T. Kawai, Makromol. Chem. 128, 63 (1969)
- 15) M. Iguchi, Br. Polym. J. 5, 195 (1973)
- 16) M. Iguchi, I. Murase u. K. Watanabe, Br. Polym. J. 6, 61 (1974)
- 17) R. Mateva, G. Wegner u. G. Lieser, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 11, 369 (1973)
- 18) M. Rodriguez-Baeza, Dissertation Freiburg 1978
- 19) M. Dröschner, G. Lieser, H. Reimann u. G. Wegner, Polymer 16, 497 (1975)
- 20) M. Dröschner, K. Hertwig, H. Reimann u. G. Wegner, Makromol. Chem. 177, 1695 (1976)
- 21) H. Cherdron, J. Macromol. Sci., Chem. A-6, 1077 (1972)
- 22) K. Boehlke u. V. Jaacks, Makromol. Chem. 145, 219 (1971)
- 23) D. R. Wilson, Celanese Corporation, Summit N. J., USA, private Mitt. Freiburg 1978
- 24) W. Kern u. V. Jaacks, J. Polym. Sci. 48, 399 (1960)
- 25) S. Okamura, T. Higashimura u. T. Miki, Progr. Polym. Sci., Jpn. 3, 97 (1972)

- 26) A. Gandini u. P. H. Plesch, Eur. Polym. J. 4, 55 (1968)
- 27) V. Jaacks, K. Boehlke u. E. Eberius, Makromol. Chem. 118, 354 (1968)
- 28) K. H. Burg, H. D. Westermann u. H. Rehling, Makromol. Chem. 111, 181 (1968)
- 29) V. Jaacks, Makromol. Chem. 99, 300 (1966)
- 30) P. H. Plesch u. P. H. Westermann, J. Polym. Sci., Part C 16, 3837 (1968)
- 31) St. Penczek, Makromol. Chem. 175, 1217 (1974)
- 32) V. Jaacks, H. Baader u. W. Kern, Makromol. Chem. 83, 56 (1965)
- 33) A. E. Nielsen, "Kinetics of Precipitation" Pergamon Press, Oxford, 1964, S. 87
- 34) M. Iguchi, J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 1013 (1970)
- 35) K. Boehlke, Dissertation Mainz 1969
- 36) Yu. N. Smirnov, V. P. Volkov, B. A. Rozenberg u. N. S. Yenikolopyan, Vysokomol. Soedin. 16, 283 (1974)
- 37) M. Kahlweit, Ber. Bunseges. Phys. Chem. 78, 997 (1974)
- 38) F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. 5, 48 (1949)
- 39) S. Amelincks, "The Direct Observation of Dislocations", Academic Press, New York 1964
- 40) A. J. Forty, Phil. Mag. 43, 377 (1952)
- 41) J. C. Fisher, R. L. Fullman u. G. W. Sears, Acta Met. 2, 344 (1954)
- 42) W. F. Berg, Proc. Roy. Soc. London A 164, 79 (1938)
- 43) A. J. Pennings u. A. M. Kiel, Kolloid Z.Z. Polymere 205, 160 (1965)
- 44) Y.-I. Chou, "Statistical Analyses", Verl. Holz, Rinehart u. Winston, New York, 1975
- 45) R. F. Boyer, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 334 (1946)
- 46) G. Herdan, "Small Particle Statistics", Butterworth, London 1960, S. 90
- 47) P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1561 (1940)
- 48) W. J. Moore u. D.O. Hummel, "Physikalische Chemie", de Gruyter, Berlin 1973, S. 1100
- 49) Landolt Börnstein II/2, Springer Berlin 1955
- 50) a) W. K. Burton, N. Cabrera u. F. C. Frank, Nature (London) 163, 398 (1949)
b) Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 243, 299 (1951)
- 51) N. Cabrera u. M. M. Levine, Phil. Mag. Ser. 8, 450 (1956)
- 52) F. C. Frank, Adv. Physics 1, 91 (1952)

- 53) A. A. Chernov, Fortschr. Physikal. Wiss. (russ. engl. Übers.) 4, 116 (1961)
- 54) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. (Göttingen), math.-physik. Kl., S. 135 (1927)
- 55) I. N. Stranski, Z. Phys. Chem. 136, 259 (1928)
- 56) T. Kuroda, T. Irisawa u. A. Ookawa, J. Crystal Growth 42, 41 (1977)
- 57) O. Schweitzer, Dissertation Freiburg 1930, zitiert nach Ref. 1 und Ref. 10
- 58) C. Wagner, Z. Elektrochem. 65, 581 (1961)
- 59) A. M. Eastham, "Polymerization of Epoxides by Boron Fluoride" in "The Chemistry of Cationic Polymerization", P. H. Plesch Ed.,
- 60) K. Burg, H. Schlaf u. H. Cherdron, Makromol. Chem. 145, 247 (1971)
- 61) H. Reimann, Dissertation Mainz 1975
- 62) A. Sharples, "Introduction to Polymer Crystallization" E. Arnold Publ. London 1966, S. 74
- 63) I. Lüderwald, persönliche Mitteilung, Mainz 1977
- 64) K. Hertwig, Dissertation Freiburg 1979
- 65) A. Keller, Phil. Mag. 2, 1171 (1957)
- 66) H. Wilski, Makromol. Chem. 150, 209 (1971)
- 67) M. Dröscher, Dissertation Mainz 1975
- 68) M. I. Koslovski, Acad. Sci. U.S.S.R. 3, 209 (1958)
- 69) W. A. Tiller, "Principles of Solidification" in "The Art and Science of Growing Crystals", Ed. J.J.Gilman, J. Wiley, New York 1963
- 70) E. W. Fischer, Ann. N. Y. Acad. Sci. 89, 620 (1961)
- 71) I. Ishigaki, Y. Morita, K. Nishimura u. A. Ito, J. Appl. Polym. Sci. 18, 1927 (1974)
- 72) L. Höhr, V. Jaacks, H. Cherdron, S. Iwabuchi u. W. Kern, Makromol. Chem. 103, 279 (1967)
- 73) H. Burg, persönliche Mitteilung, Freiburg 1977
- 74) V. Jaacks, Makromol. Chem. 99, 300 (1966)
- 75) J. D. Hoffmann u. J. J. Weeks, J. Res. Nat. Bur. Stand. 66A, 13 (1962)
- 76) K. Hertwig, Diplomarbeit, Freiburg 1975
- 77) K. H. Illers, Europ. Polym. J. 10, 911 (1974)
- 78) A. Munoz-Escalona, Dissertation Mainz 1970

Lebenslauf

Am 01.02.1948 wurde ich als Sohn des Verlagslektors Werner Lücke und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Körner, in Essen geboren.

Von 1954 bis 1959 besuchte ich die Volksschule in Essen und kam anschließend zur "Alfred-Krupp-Schule", einem mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium, wo ich Ostern 1967 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1967/68 begann ich das Chemiestudium in Göttingen und legte im Oktober 1972 das Diplom-Vorexamen ab.

Meine Diplomarbeit fertigte ich am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. A. Weller an. Thema: "ESR-Untersuchungen über Bindung und Verhalten von Spinlabelderivaten aromatischer Amine in Phospholipidmembranen". Nach dem erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit legte ich im April 1974 die Diplomprüfung ab.

Es folgte ein mehrmonatiges biochemisches Praktikum im National Chemical Research Laboratory in Pretoria, Südafrika.

Im Januar 1975 kam ich nach Freiburg, um im Institut für Makromolekulare Chemie bei Herrn Prof. Dr. G. Wegner eine Doktorarbeit auf dem Polymergebiet anzufertigen. Im Laufe dieser Arbeit habe ich zunächst ein gelchromatographisches Labor aufgebaut und im Anschluß daran die kationische Polymerisation des Trioxan unter den Gesichtspunkten der Reaktionskinetik und der Kristallmorphologie untersucht. Seit März 1977 bin ich verheiratet; ich habe eine sechs Monate alte Tochter.

Danksagung

Diese Arbeit führte zu den für mich neuen Aspekten und Methoden der Chemie und Physik der Polymeren. So danke ich an erster Stelle meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Wegner, der mich in das Gebiet einführte und durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen den Fortgang meiner Arbeit förderte.

Herrn Dr. G. Lieser danke ich für die Einführung in die Elektronenmikroskopie und für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Dr. M. Dröscher, Herrn Dipl.-Chem. K. Hertwig und Herrn Dr. M. Rodriguez möchte ich für die anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit danken.

Den Werkstätten des Institutes danke ich für ihre Hilfe bei der Überwindung einer Vielzahl von technischen Problemen in Zusammenhang mit der Gelchromatographie und bei dem Aufbau des GPC-Labors.

Frau A. Bauer und Fräulein H. Wolf sei für ihre Hilfe bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen gedankt.

Allen Dozenten und Kollegen im Institut für Makromolekulare Chemie, die durch ihr Interesse und Diskussionen zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, gilt mein persönlicher Dank.

